ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON
K. CLUSIUS · C. WAGNER

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



52. BAND HEFT 6 NOVEMBER 1942

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Conrad Weygand, Über formbeständige, isolierte kristallinflüssige Bildungen. 4. Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssigkeiten. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 16. 10. 42.)

J. Wagner, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 139: Zur Struktur des Diborans. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 31. 10. 42.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn an den Beginn jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Entstehen höhere Kosten, so müssen sie von den Herren Autoren getragen werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. K. Clusius, München 2 N.W., Sophienstraße 11, bzw.
Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 138: Stickstoffkörper XXV: Aromatische Nitroverbindungen.

Von

Hildegard Wittek.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 42.)

Es werden die mit großer Dispersion aufgenommenen RAMAN-Spektren von Nitrobenzol und *p*-Fluor-Nitrobenzol mitgeteilt sowie für die erstere Substanz auch die Ergebnisse von Polarisationsmessungen. Ferner werden die RAMAN-Spektren angegeben für krist. $X \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ mit $X = OH$, OCH_3, Cl, Br, CN, $CO \cdot NH_2$, $CO \cdot OH$, $CO \cdot OCH_3$, $CO \cdot H$, NO_2, alle (mit Ausnahme von OH-ortho) in *o*-, *m*-, *p*-Stellung, sowie für drei flüssige Nitroxylole. In der Diskussion der Ergebnisse wird die Analyse von $C_6H_5 \cdot NO_2$ und $p\text{-}X \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ durchgeführt und das Verhalten der NO_2-Valenzfrequenz ω_s sowie der Valenzfrequenzen $\omega(C:O)$ und $\omega(C \vdots N)$ besprochen. Bei *o*, *o'*-Dimethylierung des Nitrobenzols erhöht sich infolge sterischer Einflüsse dessen ω_s-Wert auf den durch Mesomerie nicht erniedrigten Wert in $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$. Es wird versucht, ob sich die bei Monosubstitution des Nitrobenzols beobachteten Frequenzänderungen von ω_s gleichfalls auf mesomere Effekte zurückführen lassen, was aber in einfacher Weise, d. i. ohne spezielle Zusatzannahmen, nur zum Teil gelingt; ähnlich ist es bei $\omega(C:O)$ und $\omega(C \vdots N)$.

I. Einleitung.

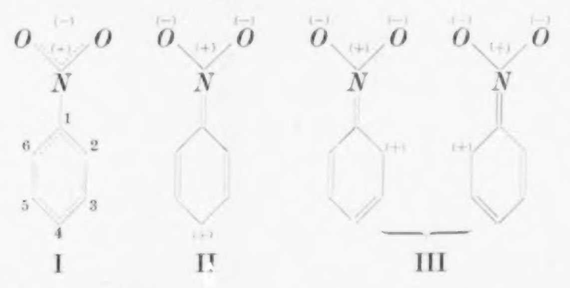
In Fortsetzung der Untersuchungen[1]) an Körpern mit Nitrogruppe wird hier über die RAMAN-Spektren aromatischer Nitroverbindungen berichtet. Da es sich dabei meist um hochschmelzende Stoffe handelt, ist das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial, soweit es an Lösungen (z. B. bei $X \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ mit $X = CO \cdot H$, $CO \cdot OH$) oder an den meist gelben Schmelzen mit Hilfe von Grünfilteraufnahmen (z. B. bei $X = OH$, Br, CN) gewonnen wurde, nur schlecht vergleichbar. Zudem läßt die Übereinstimmung der von verschiedenen Autoren mitgeteilten Ergebnisse (z. B. bei $X = Cl$, Br) einiges zu wünschen übrig. Vergleichbarkeit in bezug auf Meßgenauigkeit und Aufnahmebedingungen ist aber erstrebenswert im Hinblick auf die folgende Fragestellung:

[1]) K. W. F. KOHLRAUSCH und H. WITTEK, Z. physik. Chem. (B) **49** (1941) 163 (Tetranitromethan). H. WITTEK, Z. physik. Chem. **51** (1942) 103 (Trichlor-, Tribrompikrin); **51** (1942) 187 (Mononitroparaffine); **51** (1942) 153 (Alkylnitrate).

Bekanntlich weisen die Valenzfrequenzen ω_s und ω_{as} der gewinkelten dreiatomigen Nitrogruppe NO_2 in den aliphatischen und aromatischen Verbindungen verschiedene Werte auf:

		ω_s	ϱ	J ;	ω_{as}	ϱ	J ;	$\Sigma\omega^2$;	$\Delta\omega^2$
Alkylnitrat	$R \cdot O \cdot NO_2$:	1278	(0·23,	60);	1627	(0·79,	20);	$4·280 \cdot 10^6$;	$-1·014 \cdot 10^6$
Nitroalkyl	$R \cdot NO_2$:	1383	(0·32,	55);	1555	(0·82,	20);	$4·331 \cdot 10^6$;	$-0·505 \cdot 10^6$
Nitrobenzol	$Ar \cdot NO_2$:	1345	(0·19,	380);	1523	(0·83,	20);	$4·129 \cdot 10^6$;	$-0·511 \cdot 10^6$

In Nitrobenzol ist zunächst das Intensitätsverhältnis beider Linien stark zu gunsten von ω_s verschoben; daß die Konjugation mit dem aromatischen Ring merkliche Intensitätserhöhungen von Doppelbindungsfrequenzen zur Folge hat, ist eine altbekannte Erscheinung; warum aber ω_s und ω_{as} hiervon in so verschiedenem Maße betroffen werden, ist nicht bekannt. Ferner ist, verglichen mit dem Nitroalkyl, die Summe der Frequenzquadrate kleiner, die Differenz aber nahe gleichgroß; dies bedeutet Verkleinerung der Federkraft bei gleichem Valenzwinkel[1]). Diese Verringerung der Federkraft $f(NO)$ in der durch „innere Mesomerie" ausgeglichenen NO_2-Gruppe wird neuerdings gerne mit der durch „äußere Mesomerie" der folgenden Strukturen ermöglichten teilweisen „Aufrichtung" des Doppelbindungssystems in Zusammenhang gebracht:



Von diesem Gesichtspunkt aus gewinnt die Frage nach der Abhängigkeit der NO_2-Valenzfrequenzen von der Art und Stellung eines zweiten Substituenten erhöhtes Interesse. Die Bereitstellung der hierfür nötigen verbesserten und erweiterten Beobachtungsgrundlagen

[1]) In erster Näherung, in der die NO_2-Gruppe als Radikal betrachtet und in diesem die Koppelung mit der tiefen Deformationsschwingung vernachlässigt wird, ergibt sich aus den Zahlenwerten für Σ und Δ:

Alkylnitrat: $f(NO) \sim 9·30 \cdot 10^5$ Dyn/cm; $\sphericalangle ONO \sim 116° 30'$
Nitroalkyl : $f(NO) \sim 9·48 \cdot 10^5$ „ ; $\sphericalangle ONO \sim 102° 40'$
Nitroaryl : $f(NO) \sim 9·04 \cdot 10^5$ „ ; $\sphericalangle ONO \sim 103° 30'$

ist der Zweck dieser Arbeit. Soweit verwendbare Beobachtungen aus dem hiesigen Institut vorlagen (Nitrotoluol, Nitrobenzoesäure-äthylester, Nitrobenzoylchlorid, *p*-Fluornitrobenzol), wurden die Platten im Frequenzgebiet der Doppelbindungen neu vermessen, um die gleichartige Behandlung der alten und neuen Aufnahmen zu sichern. Die Ergebnisse der letzteren sind im Anhang zahlenmäßig zusammengestellt. Außer Polarisationsmessungen und Aufnahmen mit großer Dispersion an Nitrobenzol und Fluornitrobenzol wurden die RAMAN-Spektren von $X \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ mit $X = OH, OCH_3, Cl, Br, CN, CO \cdot H, CO \cdot OH, CO \cdot OCH_3, CO \cdot NH_2, NO_2$ gewonnen, fast durchwegs am kristallinen Zustand [Ausnahmen: $X = OCH_3 (o)$ und $X = CO \cdot OCH_3 (o)$] und meist für alle drei Isomeren; es fehlt nur $X = OH$ (*o*). Ferner wurden drei flüssige Nitroxylole mit den Substituentenstellungen CH_3, CH_3, NO_2: 1, 3, 4; 1, 2, 3; 1, 3, 2 spektroskopiert. In den Anhang wurde auch der Vergleich mit den Ergebnissen anderer Beobachter verlegt. Die Bearbeitung der wichtigen Substanzen *o*-Nitrophenol und *o*-, *m*-, *p*-Nitranilin war wegen ihrer intensiven Gelbfärbung im kristall. Zustand leider nicht möglich.

Auf die aus dem hiesigen Institut stammenden Arbeiten über aromatische Nitrokörper wird im weiteren mit den römischen Ziffern I (DADIEU-JELE-KOHLRAUSCH[1])), II (KOHLRAUSCH-STOCKMAIR[2])), III (REITZ-STOCKMAIR[3])), IV (KAHOVEC-KOHLRAUSCH[4])) Bezug genommen.

II. Diskussion der Ergebnisse.

1. Versuchsweise Analyse des Nitrobenzolspektrums.

Dem Nitrobenzol kommt in der Struktur I oder in einer zwischen I, II und III gelegenen mesomeren Struktur die Symmetrie C_{2v} zu mit σ_y als Molekülebene und σ_x als zu ihr senkrechte, den $\sphericalangle ONO$ halbierende zweite Symmetrieebene. Die Aufteilung der Schwingungsformen auf die vier Symmetrieklassen ist die folgende:

	σ_x	σ_y			Kette $C_6 \cdot X$	CH	Gruppe NO_2
A_1	*s*	*s*	*p*	*a*	$6\,\omega$	$2\,\delta + 3\,\nu$	$\omega_s,\ \Delta_s$
A_2	*as*	*as*	*dp*	*ia*	$1\,\Gamma$	$2\,\gamma$	Γ_{as}
B_1	*as*	*s*	*dp*	*a*	$5\,\omega$	$3\,\delta + 2\,\nu$	$\omega_{as},\ \Delta_{as}$
B_2	*s*	*as*	*dp*	*a*	$3\,\Gamma$	$3\,\gamma$	Γ_s

[1]) A. DADIEU, F. JELE und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. **58** (1931) 428. [2]) K. W. F. KOHLRAUSCH und W. STOCKMAIR, Mh. Chem. **66** (1935) 316. [3]) A. W. REITZ und W. STOCKMAIR, Mh. Chem. **67** (1935) 92. [4]) L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 119.

Bei dieser Abzählung wird die komplexe Gruppe NO_2 zunächst als einheitlicher Substituent X aufgefaßt und das Spektrum von $C_6H_5 \cdot X$ in Ketten- bzw. CH-Schwingungen unterteilt; die Nichteinheitlichkeit der NO_2-Gruppe wird nachträglich berücksichtigt. Für die Benzol-monoderivate sind die Frequenzen von $C_6H_5 \cdot X$ so gut bekannt — man vergleiche bezüglich Frequenzbezeichnung und Analyse die Ausführungen bei Kohlrausch-Wittek[1]) —, daß ihre Lage auch für Nitrobenzol, das wohl am besten mit Chlorbenzol zu vergleichen ist, vorausgesagt werden kann. Das geschieht in Tabelle 1 durch Gegenüberstellung des für $C_6H_5 \cdot Cl$ beobachteten (Frequenz-, Intensitäts-, ϱ-Wert) und gedeuteten Spektrums mit den in $C_6H_5 \cdot NO_2$ gefundenen Verhältnissen; dabei ist die Kenntnis: $\omega_s = 1345$, $\omega_{as} = 1523$ (vgl. die Einleitung) vorweggenommen. Die Numerierung bezieht sich auf jene der Tabelle 6 des Anhangs.

Tabelle 1. Deutung und Vergleich der Schwingungsspektren von Chlor- und Nitrobenzol.

		$C_6H_5 \cdot Cl$	$C_6H_5 \cdot NO_2$	Nr.			$C_6H_5 \cdot Cl$	$C_6H_5 \cdot NO_2$	Nr.
B_2	$\Gamma(X)$	196 (8 b, 0·66)	176 (4 b, *dp*)	1	A_1	ω_3	1083 (7 b, 0·10)	1108 (10, 0·25)	[illegible]
B_1	ω_{10}	297 (3 b, 0·72)	255 (0)	2	B_1	δ_4	1153 (3, *dp*)	1161 (4, *dp*?)	[illegible]
A_2	Γ_2	418 (8 b, 0·28)	397 (2, *p*)	3	A_1	δ_3	1174 (1, *p*)	1172 (2, *p*?)	[illegible]
B_2	Γ_1	467 (0)			A_1	ω_s		1345 (20 b, 0·19)	[illegible]
B_2	Γ_3	[500]	512 (1)	4	B_1	δ_2	1322 ($^1/_2$)	1358 (2)	[illegible]
A_1	Δ_s?		535 (1)	5	B_1	δ_1	1372 (0)	1380 (2)	[illegible]
B_1	ω_2	616 (6, 0·74)	610 (6, 0·87)	6	B_1	ω_5	1443 (1)	1412 (3 b, *dp*)	[illegible]
$A_2 B_2$	$\gamma_{4.5}$	[690]	678 (1)	7	A_1	ω_6	1479 (1)	1476 (3, 0·62)	[illegible]
A_1	ω_1	702 (10, 0·21)	852 (7, 0·23)	10	B_1	ω_{as}		1523 (3 sb, 0·92)	[illegible]
B_2	γ_1	741 (1 b)	793 (2, *dp*)	9			1563 (1)	1575 ($^1/_2$)	[illegible]
$A_2 B_2$	$\gamma_{2.3}$	832 (2)	verdeckt	(10)	$A_1 B_1$	$\omega_{7.8}$	1583 (7, 0·68)	1586 (12, 0·53)	[illegible]
A_1	ω_4	1002 (15, 0·05)	1004 (12, 0·11)	12	B_1	ω_9?		1597 ($^1/_2$)	[illegible]
A_1	δ_5	1024 (12, *p*)	1021 (5, *p*)	13	A_1	ν	3059 (10, 0·31)	3081 (3 b, 0·46)	[illegible]

Zu Tabelle 1 sei ergänzend bemerkt: Mathieu-Massignon[2]) ordnen die starke Linie Nr. 10, $\Delta\nu = 852$ ($\varrho \sim 0·23$) der symmetrischen Deformationsschwingung Δ_s der NO_2-Gruppe zu, die im Nitroalkyl bei 620 ($\varrho \sim 0·40$), im Alkylnitrat bei 570 ($\varrho \sim 0·35$) auftritt. Dagegen ist einzuwenden, daß erstens für eine solche Auslegung sowohl Frequenzwert als Polarisation unwahrscheinlich hoch sind, daß zweitens in allen Monobenzolspektren in diesem Frequenzgebiet eine sehr intensive und hoch polarisierte ($\varrho \sim 0·10$ bis $0·25$) Raman-Linie auftritt, für die im Nitrobenzol nur Linie Nr. 10 in Betracht kommt,

[1]) K. W. F. Kohlrausch und H. Wittek, Mh. Chem. **74** (1941) 1.

[2]) J. Mathieu und D. Massignon, C. R. Acad. Sci. Paris **212** (1941) 1084.

und daß drittens das Verhalten dieser sogenannten „d"-Linie in den substituierten Nitrobenzolen ganz jenen Erfahrungen entspricht, die man an ihr bei den *o*-, *m*-, *p*-substituierten Benzolderivaten ohne Nitrogruppe gesammelt hat (vgl. auch den nächsten Abschnitt). Hier wird versuchsweise die Zuordnung $\Delta_s = 535$ (1) (Linie 5) vorgeschlagen. — Allerdings ist $\omega_1 = 852$ im Nitroderivat merklich höher als $\omega_1 = 702$ im Chlorderivat, ja sogar höher als $\omega_1 = 807$ im Fluorbenzol; jedoch handelt es sich um eine Frequenz, die bei schwerem Substituenten X erfahrungsgemäß von den Eigenschaften der $C \cdot X$-Bindung abhängig ist, so daß die Frequenzerhöhung hier mit einer Zunahme der Federkraft $f(C \cdot N)$ und diese mit der Auswirkung der Mesomerie in Zusammenhang gebracht werden kann, die die NO-Bindung schwächt, die $C \cdot N$-Bindung aber verstärkt.

Noch keine Deutung gefunden haben in Tabelle 1 die Linien Nr. 8, 11, 14, 15, 19, 20 der Tabelle 6. Von diesen treten 15 und 20 (1074 und 1250) in den meisten Monoderivatspektren auf, ohne daß bisher eine Erklärung für sie gegeben werden konnte; andere dieser Linien mögen zu Kombinationstönen (z. B. $1216 \sim 2 \cdot 610$?) gehören oder nicht reell sein (z. B. 935), und wieder andere mögen den Schwingungen Γ_s, Γ_{as}, Δ_{as} der Nitrogruppe, über deren Frequenzen noch nicht verfügt wurde, zuzuordnen sein.

2. Die Raman-Spektren der kernsubstituierten Nitrobenzole.

Der nächste Schritt wäre der Versuch, die Spektren der *o*-, *m*-, *p*-Derivate $X \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ mit einfachen Substituenten X — der Fall komplexer Substituenten, z. B. $X = CO \cdot Y$ mit $Y = NH_2$, OH, OR, CH_3, Halogen soll erst nach Abschluß von in Gang befindlichen Voruntersuchungen behandelt werden — einer Analyse zu unterziehen. Aussicht auf Erfolg besteht derzeit allerdings nur für die para-Derivate, die schon von Reitz-Stockmair (III) etwas näher untersucht wurden. Denn nur bei ihnen kann der spektrale Übergang zum bereits analysierten Radikalspektrum $C_6H_4 \cdot NO_2$ ohne Änderung der Molekülsymmetrie durchgeführt werden; auch sind bisher von den Diderivaten des Benzols mit einfachen Substituenten, deren Verhalten zum Vergleich bei der Lösung der vorliegenden schwierigeren Aufgabe herangezogen werden kann, nur die para-Derivate vollständig analysiert[1]), während die laufenden Untersuchungen an den *o*- und *m*-Derivaten noch nicht weit genug fortgeschritten sind.

[1]) K. W. F. Kohlrausch und O. Paulsen, Mh. Chem. **72** (1939) 268.

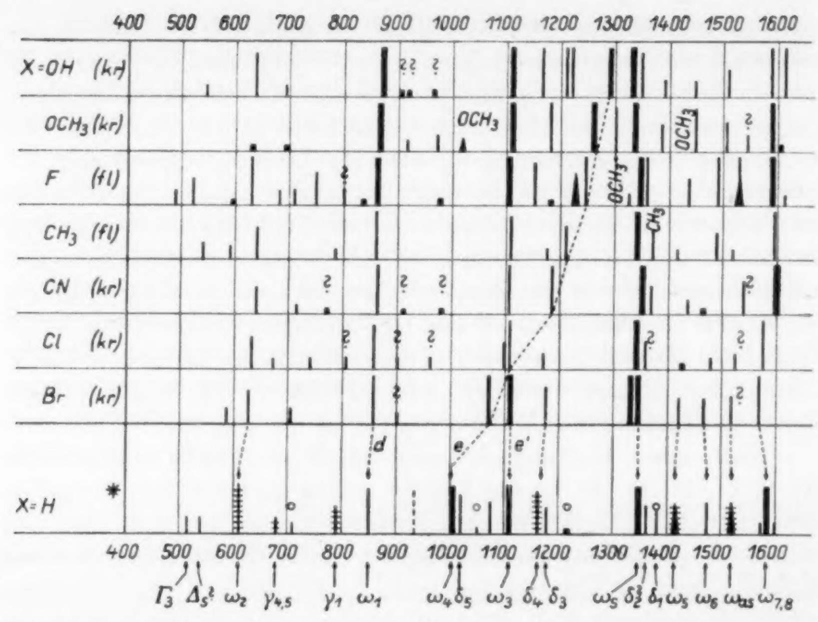


Abb. 1. Der spektrale Übergang para-$X \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \rightarrow C_6H_4 \cdot NO_2$-Radikal im Frequenzgebiet 500 bis 1600.

In Abb. 1 ist der spektrale Zusammenhang zwischen Nitrobenzol und seinen p-Derivaten zeichnerisch dargestellt. Die Spektren der letzteren müssen bei abnehmender Charakteristik f/μ der CX-Bindung stetig in das Spektrum des Radikals übergehen, in welchem die Linien $\gamma_1 = 793$ und $\delta_4 = 1161$ wegzudenken sind, weil sie zwar zu $C_6H_5 \cdot NO_2$, nicht aber zum Radikal $C_6H_4 \cdot NO_2$ gehören. — Sieht man von dem wegen Gelbfärbung und krist. Zustand der Substanzen meist nur unvollständig untersuchten und in die Abbildung nicht aufgenommenen Frequenzbereich unter 500 cm^{-1} ab, dann fügt sich der spektrale Übergang in fast allen Einzelheiten den von Kohlrausch-Paulsen geschilderten Regelmäßigkeiten: Das Methylderivat zeigt die zur CH_3-Gruppe gehörige Linie um 1380, das Methoxyderivat die für die Anwesenheit der OCH_3-Gruppe typischen Linien bei 1020, 1300, 1450 (vgl. Paulsen[1]), und wie in allen p-Derivaten $Y \cdot C_6H_4 \cdot X$ treten die charakteristischen Linienzüge „d“, „e“, „e'“ auf; von diesen ist nach einer Regel von Kohlrausch[2]) die eine (e) in $C_6H_5 \cdot X$,

[1]) O. Paulsen, Mh. Chem. **72** (1939) 244. [2]) K. W. F. Kohlrausch, Physik. Z. **37** (1936) 58.

die andere (e') in $C_6H_5 \cdot Y$ wiederzufinden. So gilt hier für die „e"-Linie:

$X =$	OH	OCH_3	F	CH_3	CN	Cl	Br
$C_6H_5 \cdot X$:	1253 (5)	1248 (8)	1220 (5)	1210 (5)	1184 (8)	1083 (4)	1072 (6)
$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot X$:	1291 (9)	1257 (13)	1234 (8)	1207 (3)	1186 (5)	1097 (2)	1071 (8)

Dabei zeigt bezeichnenderweise der Fall $X = OH$, für den in p-Nitrophenol mit verstärkter Mesomerie zu rechnen ist (vgl weiter unten), die größte Abweichung von der sonst meist recht streng erfüllten Regel. Allerdings mag auch der Unterschied im Aggregatzustand mitspielen.

Die e'-Linie sollte in $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot X$ den gleichen Wert wie in Nitrobenzol selbst aufweisen, wo sie zu $\omega_3 = 1108$ bestimmt wurde; wie gut diese empirische Forderung erfüllt ist, zeigt die folgende Zusammenstellung:

X	ω_3	X	ω_3	X	ω_3
$X = H$	$\omega_3 =$ 1108 (10);	$X = OH$	$\omega_3 =$ 1108 (12);	$X = CO \cdot OH$	$\omega_3 =$ 1107 (5)
CH_3	1108 (6) ;	OCH_3	1109 (12);	$CO \cdot OCH_3$	1104 (6)
F	1106 (12);	NO_2	1106 (1/2);	$CO \cdot OC_2H_5$	1104 (9)
Cl	1108 (8) ;	CN	1106 (8) ;	$CO \cdot NH_2$	1108 (16)
Br	1107 (10);	$CO \cdot H$	1104 (9) ;	$CO \cdot Cl$	[1095 (1)]

Endlich ist, wie in fast allen p-Derivaten, δ_5, obwohl nicht verboten, so wie in Benzol RAMAN-inaktiv.

Eine Sonderfrage ist es, ob die in einigen dieser p-Derivate beobachtete Aufspaltung der ω_s-Frequenz reell oder nur durch die manchmal große Breite dieser Linie vorgetäuscht ist. Um wenigstens in einem Fall zu einer Entscheidung zu kommen, wurde verflüssigtes p-Fluor-nitrobenzol mit großer Dispersion (Anhang Nr. 13) spektroskopiert. Es ergaben sich einwandfrei zwei Linien mit ganz ähnlichen Verhältnissen wie bei Nitrobenzol selbst, nämlich:

Nitrobenzol: $\omega_s = 1345$ (20, Breite 12 cm^{-1}, scharfe Ränder);
Trabant: 1358 (2—3)

p-Fluor-nitrobenzol: $\omega_s = 1344$ (20, Breite 12 cm^{-1}, scharfe Ränder);
Trabant: 1362 (6—8)

In Tabelle 1 wurde der Trabant als CH-Frequenz δ_2 gedeutet, die allerdings in anderen Monoderivaten zwischen 1320 und 1340 und mit nur geringer Intensität gefunden wird. Ob diese Zuordnung richtig ist und dann auch auf die Nitrobenzolderivate, wo dieser Trabant manchmal mit hoher Intensität auftritt, übertragen werden kann, erscheint fast ein wenig zweifelhaft. Allerdings erinnert das ganze Verhalten sehr an die Erfahrungen bei den Nitroalkylen, bei denen

gleichfalls manchmal eine Verdoppelung der ω_s-Frequenz beobachtet und dann als Fermiresonanz von ω_s mit einer $\delta\,(CH)$-Frequenz erklärt wurde (WITTEK, loc. cit.).

3. Das Verhalten der Doppelbindungsfrequenzen.

Um für die nachfolgenden vergleichenden Betrachtungen ein möglichst verläßliches Zahlenmaterial zu gewinnen, wurden im Hinblick auf die Unsicherheit beim Einstellen des Fadenkreuzes auf breite RAMAN-Linien alle verwendbaren Platten, auch die schon vor Jahren an den flüssigen, mit $X = CH_3$, F, Cl, $CO \cdot OC_2H_5$, $CO \cdot Cl$ substituierten Nitrobenzolen erhaltenen, derart neu vermessen, daß von jeder Aufnahme mindestens drei, meist von unabhängigen Beobachtern herrührende Differenzbestimmungen für den Abstand $Hgg \rightarrow Hgd$ (zur Ermittlung der jeweiligen Dispersion) und für die Abstände RAMAN-Linie $\rightarrow Hgd$ vorlagen. Diese auf Normaldispersion korrigierten Abstände wurden gemittelt und zur Interpolation des Frequenzwertes in mit vergrößertem Maßstab neu angelegten Eichkurven verwertet. In den späteren Vergleichstabellen werden zur besseren Vergleichbarkeit nur die Frequenzwerte der von Hge erregten RAMAN-Linien verwendet.

Um einen Einblick in die Meßgenauigkeit zu geben, seien die bei der Einstellung der Linie $\omega_s \sim 1350$ vorgefundenen Verhältnisse angeführt. Ihr Abstand von Hgd wurde auf den einzelnen Kristallpulveraufnahmen im Durchschnitt mit dem mittleren Einzelfehler von $\pm 0{\cdot}005_6$ mm bestimmt; der Fehler des Mittels aus drei Einzelmessungen beträgt somit $\pm 0{\cdot}003_2$ mm, so daß laut Eichkurve der Frequenzwert ω_s mit dem mittleren Fehler $\pm 0{\cdot}6\ \mathrm{cm}^{-1}$ behaftet ist. Bei Flüssigkeitsaufnahmen, bei denen sowohl die Dispersion als meist auch die Linienschärfe geringer ist, wächst dieser Fehler auf $\pm 0{\cdot}9\ \mathrm{cm}^{-1}$. Bei der Einstellung der fast stets diffusen und breiten $C:O$-Linie liegen die Verhältnisse noch etwas ungünstiger. Immerhin sind die lästigen Rechenfehler so gut wie ausgeschaltet und die Ablesefehler so weit herabgesetzt, daß bei Aufnahmen an der gleichen Apparatur Frequenzunterschiede, die 2 bis 3 cm^{-1} übersteigen, nicht auf solche Fehlerquellen geschoben werden können.

Dagegen ist die Vergleichbarkeit von Angaben, die nicht am gleichen Aggregatzustand und daher auch nicht mit dem gleichen Spektralapparat gewonnen wurden, naturgemäß schlechter. So wurden für ω_s und $\omega_{7,8}$ von Chlornitrobenzol im geschmolzenen bzw. kristallinen Zustand die folgenden Werte erhalten:

	ortho		meta		para	
geschm.:	1350·0 (12b),	1575·8 (5);	1347·4 (20),	1577·3 (10);	1341·0 (15),	1574·3 (8) cm⁻¹
krist. :	1353·3 (8),	1575·8 (3);	1352·7 (8),	1579·6 (3);	1342·0 (12),	1575·5 (4) „
Differenz:	+ 3·3,	0·0;	+ 5·3,	+ 2·3;	+ 1·0,	+ 1·2 cm⁻¹

Die Frequenzzunahme beim Übergang geschm. $\rightarrow$ krist. kann sowohl auf die Änderung des Aggregatzustandes als auf einen systematischen Unterschied in den Eichkurven der verwendeten Spektrographen zurückgeführt werden, obwohl das erstere die größere Wahrscheinlichkeit hat.

Von einer Verwendung der für $\omega_{as}\,(NO_2) \sim 1523$ gemessenen Werte wurde abgesehen; die geringe Intensität dieser Linie und die Überdeckung mit $Hgf - 1580$

(„aromatische $C:C$-Frequenz") bringen es mit sich, daß häufig die Realität ihres Auftretens in Frage gestellt und der erhaltene Frequenzwert fast stets als gefälscht anzunehmen ist.

a) Behinderung der Mesomerie bei o, o'-Disubstitution.

Kürzlich wurde von amerikanischen Autoren[1]) gezeigt, daß der bei Konjugation mit dem Phenylrest bekanntlich erniedrigte Frequenzwert der CO- oder NO-Doppelbindung in $C_6H_5 \cdot X$ (mit $X = CO \cdot CH_3$, $CO \cdot OCH_3$, $CO \cdot Cl$, NO_2) bei Methylierung in 2-, 4-, 6-Stellung sich wieder auf den Normalwert erhöht, also z. B. auf jenen Wert, der in den analogen, aber nicht zur Mesomerie befähigten Benzylderivaten $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot X$ vorgefunden wird. Folgende Beispiele für diese Verschiebung der Doppelbindungsfrequenz sind derzeit bekannt:

	In $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot X$	In $C_6H_5 \cdot X$	In 2, 4, 6-$(H_3C)_3C_6H_2 \cdot X$
$X = CO \cdot H$:	1718	1698	1687
$CO \cdot CH_3$:	1697	1682	1699
$CO \cdot OCH_3$:	1732	1718	1728
$CO \cdot Cl$:	1797	1731 u. 1774	1792
NO_2 :	1367	1345	1363

Abgesehen von $X = CO \cdot H$ tritt in allen Fällen die erwähnte Wiedererreichung des durch Mesomerie nicht gestörten Frequenzwertes ein; es wird dies damit erklärt, daß bei Methylierung in o, o'-Stellung die betreffende ungesättigte Gruppe X durch sterische Einflüsse aus der Ebene des Kernes herausgedreht und damit eine Voraussetzung zum Eintritt von Mesomerie beseitigt wird.

Obiger Befund wird hier durch die an drei Nitroxylolen gewonnenen Ergebnisse bestätigt; wieder erfolgt bei o, o'-Substitution der Wiederanstieg des ω_s-Wertes:

Stellung von $CH_3 .. CH_3 .. NO_2$:	1, 3, 4	1, 2, 3	1, 3, 2
$\omega_s =$	1338 (15);	1343 (12);	1366 (15)

Wenn auch das obenerwähnte andersgeartete Verhalten der Aldehydgruppe — allerdings ist sie die Gruppe mit kleinster Raumbeanspruchung und größtem E-Effekt — gewisse Schwierigkeiten bereitet, erscheint es doch nicht leicht, für die Wirkung der o, o'-Methylierung eine andere Ursache ausfindig zu machen als die Störung des Mesomerievermögens. Die hierdurch begründete Hoffnung, daß sich vom gleichen Standpunkt aus auch die Verschiebungen der ω_s-Frequenz bei Monosubstitution des Nitrobenzols in einfacher Weise er-

[1]) R. H. Saunders, M. J. Murray und F. C. Cleveland, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 3121.

klären und verstehen lassen, scheint sich jedoch — mindestens vorläufig — nicht ganz zu erfüllen.

b) Die NO_2-Valenzfrequenz ω_s im monosubstituierten Nitrobenzol $X \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Das für ω_s gesammelte Zahlenmaterial ist in Tabelle 2 zusammengestellt. Eine gewisse Unsicherheit bei seiner Verwendung liegt, wie erwähnt, einerseits in dem Umstand, daß der Aggregatzustand nicht in allen Fällen der gleiche ist, andererseits in der manchmal auftretenden scheinbaren Frequenzverdoppelung. Bezüglich der letzteren wurde (einigermaßen willkürlich) so vorgegangen, daß bei Nr. 1, 5, 7, 14 die jeweils intensivere Linie, bei Nr. 6 der Mittelwert (1341) als ω_s angesehen wurde.

Tabelle 2. $\omega_s(NO_2)$ in $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot X$; für $C_6H_5 \cdot NO_2 : \omega_s = 1345$ (20b).

	X	ortho	meta	para
1	OH	fl. [1322 (6)]	kr. 1336 (4), 1353 (7)	kr. 1328 (16 b), 1346 (4)
2	OCH_3 . . .	fl. 1347 (10 b)	kr. 1350 (12 s)	kr. 1334 (18 b)
3	CH_3	fl. 1343 (15)	fl. 1345 (15)	fl. 1340 (15)
4	F	○	○	fl. 1346 (20 sb)
5	Cl	kr. 1353 (10)	kr. 1353 (14)	kr. 1342 (15), 1356 (2)
6	Br	kr. 1354 (6)	kr. 1349 (16)	kr. 1332 (10), 1350 (12)
7	CN	kr. 1347 (12)	kr. 1357 (16)	kr. 1349 (16), 1363 (2)
8	$CO \cdot NH_2$.	kr. 1348 (5)	kr. 1348 (7)	kr. 1334 (18 sb)
9	$CO \cdot Cl$ . . .	fl. 1346 (20 sb)	fl. 1349 (15)	fl. 1348 (3)
10	$CO \cdot OH$ . .	kr. 1368 (10 s)	kr. 1350 (13 s)	kr. 1351 (8 s)
11	$CO \cdot OCH_3$.	fl. 1350 (15 b)	kr. 1347 (14 s)	kr. 1350 (9)
12	$CO \cdot OC_2H_5$	fl. 1350 (20 b)	fl. 1350 (20)	fl. 1347 (15 b)
13	$CO \cdot H$ . . .	kr. 1354 (12 s)	kr. 1353 (10 s)	kr. 1347 (12)
14	NO_2	kr. 1361 (5)	kr. 1353 (12), 1365 (4)	kr. 1358 (4)

Beschränkt man sich — über die Begründung vgl. weiter unten — zunächst auf die Betrachtung der Verhältnisse bei *m*- und *p*-Substitution, dann lassen sich in bezug auf die Verschiebung $\Delta = \omega_s$ (in $X \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$) $- \omega_s$ (in $C_6H_5 \cdot NO_2$), die dem Substituenteneinfluß zugeschrieben wird, zwei Gruppen unterscheiden, in die sich nur die Substanzen mit $X = CH_3$, CN, NO_2 nicht einfügen:

Gruppe I

		meta,	para
$X = OH$	:	$\Delta = +8,$	-17
OCH_3	:	$+5,$	-11
Cl	:	$+8,$	-3
Br	:	$+4,$	-13
$CO \cdot NH_2$	:	$+3,$	-11
Mittel	:	$\Delta = +6,$	-11

Gruppe II

		meta,	para
$X = CO \cdot Cl$	:	$\Delta = +4,$	$+3$
$CO \cdot OH$	:	$+5,$	$+6$
$CO \cdot OCH_3$	:	$+2,$	$+5$
$CO \cdot OC_2H_5$	:	$+5,$	$+2$
$CO \cdot H$	:	$+8,$	$+2$
Mittel	:	$\Delta = +5,$	$+4$

Sonderverhalten

	meta,	para
$X = CH_3$: $\Delta =$	0,	− 4
CN :	+ 12,	+ 4
NO_2:	+ 8,	+ 13

Da positive Δ-Werte als Abschwächung, negative als Verstärkung der Mesomerie (beurteilt an der Aufrichtung der NO_2-Doppelbindung) gewertet werden können, so unterscheiden sich die Gruppen dadurch, daß bei I die Substituenten die Mesomerie in m-Stellung beeinträchtigen, in p-Stellung begünstigen, während bei II die Substituenten die Mesomerie sowohl in m- als in p-Stellung abschwächen. Hinzu tritt als weiterer Befund die empirische Reihung der Halogene:

	F	Cl	Br
Δ (meta)	?	+ 8	+ 4
Δ (para)	+ 1	− 3	− 13

Die Auslegung dieses Verhaltens beider Gruppen sieht im ersten Augenblick einfach aus: In Nitrobenzol entzieht die Nitrogruppe zwecks Aufrichtung ihres Doppelbindungssystems dem Ring Elektronen und bewirkt positive Ladungsüberschüsse an C_2, C_6 (Struktur III der Einleitung) bzw. an C_4 (II). Setzt man daher in ortho- oder para-Stellung Substituenten X an, die einsame Elektronenpaare besitzen und mit diesem die Oktettlücken ausfüllen können, dann wird die Mesomerie verstärkt, und zwar um so mehr, je beweglicher (polarisierbarer) die zu verschiebenden X-Elektronen sind. In meta-Stellung wird der mesomere Effekt des Substituenten X jenem der Nitrogruppe entgegenwirken. Damit ist das Verhalten der X in Gruppe I und die Reihung der Halogene beschrieben; unverständlich bleibt dabei nur, daß sich $X = CO \cdot NH_2$ in die Gruppe I (und nicht in II) einordnet. — Andererseits werden Substituenten X, die wie jene der Gruppe II (aber auch das Amid!) selbst aufrichtbare Doppelbindungen besitzen, dem mesomeren Effekt der Nitrogruppe in jeder Stellung Konkurrenz machen und ihn schwächen, so daß für m- und p-Stellung positive Δ-Werte entstehen. — Endlich erscheint es auch verständlich, daß ein so indifferenter Substituent wie die Methylgruppe sich weder in Gruppe I noch in II einordnet; dagegen ist das Verhalten von $X = CN$ und $X = NO_2$, die man ebenso wie $X = CO \cdot NH_2$ in Gruppe II erwarten sollte, wieder nicht verständlich.

Nun ist aber der bisherigen Beschreibung der Verhältnisse eine gewisse Einseitigkeit insofern vorzuwerfen, als nur die mesomeren

nicht aber die unter Umständen (Halogene, Nitrogruppe) stärkeren induktiven Effekte in Betracht gezogen wurden. Da aber die Ansichten über die letzteren noch recht verschieden sind und das zu behandelnde Versuchsmaterial kaum hinreicht, diesbezügliche Entscheidungen zu treffen, wurde hiervon abgesehen.

Die Ortho-Substitution ist getrennt zu betrachten; einerseits kann der mesomere Effekt durch sterische Einflüsse (vgl. Abschnitt 3a) beeinträchtigt, andererseits können mit Hilfe von H-Brücken innere Chelate gebildet werden. Auf Chelatbildung wird wohl die abnormale Verschiebung $\Delta = -23$ für $X = OH$ zurückzuführen sein; der betreffende Frequenzwert ist allerdings, weil mit Hgc-Erregung bestimmt, weniger genau und daher auch in Tabelle 2 eckig geklammert. Sterische Einflüsse andererseits müßten ω_s sprunghaft auf den Wert 1367 (in $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$) erhöhen; dies könnte z. B. die gleichfalls abnormale Verschiebung $\Delta = +23$ für $X = CO \cdot OH$ erklären, wenngleich nicht recht einzusehen ist, warum das gleiche nicht auch für $X = CO \cdot OR$ eintritt. — Im übrigen sind die Δ-Werte durchweg schwach positiv; die dem E-Effekt der Substituenten $X = OCH_3$, Cl, Br entsprechenden negativen Δ-Werte werden nicht gefunden.

c) Die $C \vdots N$- und $C : O$-Frequenzen der komplexen Substituenten X.

Tabelle 3.

	Die CN- und CO-Frequenz des Substituenten X in $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot X$				Dieselbe Frequenz in $C_6H_5 \cdot X$
	X	ortho	meta	para	
7	CN	kr. 2231 (5)	kr. 2237 (5)	kr. 2233 (7)	fl. 2224 (10)
8	$CO \cdot NH_2$.	kr. —	kr. —	kr. —	fl. 1652 (3)
9	$CO \cdot Cl$ . . .	fl. 1747 (3), 1786 (4)	fl. 1750 (6)	fl. 1754 (0)	fl. 1731 (3), 1774 ([illegible])
10	$CO \cdot OH$ . .	kr. 1639 (2 b)	kr. 1633 (2 sb)	kr. 1631 (1/2 b)	fl. 1647 (3 b)
11	$CO \cdot OCH_3$.	fl. 1730 (5 b)	kr. 1715 (6)	kr. 1718 (3)	fl. 1718 (5)
12	$CO \cdot OC_2H_5$	fl. 1729 (9)	fl. 1721 (5)	fl. 1722 (7)	fl. 1720 (8)
13	$CO \cdot H$ . . .	kr. 1694 (5)	kr. 1690 (4)	kr. 1706 (4)	fl. 1698 (10)

Die in den Nitrobenzolderivaten gemessenen CN- und CO-Frequenzen sind in den drei ersten Spalten von Tabelle 3 angegeben und jenen der nicht nitrierten Stammkörper (4. Spalte) gegenübergestellt. Dieser Vergleich liefert jetzt eine Aussage über die Wirkung der Nitrierung auf die Testfrequenzen $\omega(CN)$ und $\omega(CO)$, beurteilt nach den eingetretenen Verschiebungen; diese sind:

	ortho	meta	para	$+\Delta_{max}$
$X = CN$:	$\Delta = + 7$	$\Delta = + 13$	$\Delta = + 9$	+ 26
$CO \cdot Cl$:	+ 12	− 24	− 20	+ 23
$CO \cdot OH$:	− 8	− 14	− 16	+ 15
$CO \cdot OCH_3$:	+ 12	− 3	0	+ 10
$CO \cdot OC_2H_5$:	+ 9	+ 1	+ 2	+ 10
$CO \cdot H$:	− 4	− 8	+ 8	+ 20

Unter $+\Delta_{max}$ ist jene Verschiebung eingetragen, die Aufhebung des E-Effektes (Erreichung des ω-Wertes in $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot X$) bedeuten würde. Man sieht gleich, daß für dieses verschiedenartige Verhalten eine einfache einheitliche Erklärung wohl kaum gefunden werden kann. Vom Standpunkt des E-Effektes aus sollten bei Ansetzen eines zweiten ungesättigten Substituenten in beliebiger Stellung die Mesomerie geschwächt und daher durchweg Zunahme von ω, also positives Δ erwartet werden. Dies entspricht keineswegs dem Befund. Allerdings ist nach chemischen Erfahrungen[1]) bei der Nitrogruppe der E-Effekt klein gegen den induktiven Effekt, der also berücksichtigt werden müßte; überdies kann wieder in o-Stellung der sterische Einfluß sowie die Ausbildung von H-Brücken (vgl. dazu Kahovec-Kohlrausch IV) als Störung hinzutreten. Der Versuch einer Diskussion dieser verwickelten Verhältnisse soll verschoben werden bis zum Vorliegen eines größeren Beobachtungsmateriales, an dessen Fertigstellung im hiesigen Institut gearbeitet wird. Hier sei nur noch auf den merkwürdigen Umstand verwiesen, daß in den Nitrobenzamiden Nr. 8 überhaupt keine CO-Frequenz beobachtet wurde. Bei o- und m-Stellung könnte dies auf die Unzulänglichkeit der erzielten Aufnahme geschoben werden; für p-Nitrobenzamid ergab sich aber ein derart starkes Streuspektrum, daß das Fehlen von $\omega(C:O)$ als reell angesehen werden muß, es sei denn, daß man die Frequenz 1604 (5) als abnorm erniedrigte CO-Schwingung deutet.

d) Die Frequenzen der aromatischen Doppelbildung.

Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 4 noch die Werte der sogenannten „$C:C$-Frequenz" $\omega_{7,8}$ zusammengestellt. Auch sie sollten ja durch die Mesomerie betroffen werden. Da aber $\omega_{7,8}$ erfahrungsgemäß auch bei Substitution durch indifferente Substituenten Veränderungen erleidet, die von deren Natur und Stellung abhängen, wird auch hier das Herausschälen des Mesomerieeinflusses, wenn über-

[1]) Vgl. etwa B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Verlag Enke, 1938, S. 48.

Tabelle 4. Die „$C:C$-Frequenzen" $\omega_{7,8}$ in $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot X$; in $C_6H_5 \cdot NO_2 : \omega_{7,8} = 1586$ (12).

	X	ortho	meta	para
1	OH	fl. [1598 (2)]	kr. 1591 (2)	kr. 1587 (6), 1613 (5)
2	OCH_3 . . .	fl. 1580 (4)	kr. 1585 (4)	kr. 1589 (8)
3	CH_3	fl. 1575 (5), 1605 (1)	fl. 1580 (7)	fl. 1596 (8)
4	F	○	○	fl. 1592 (15)
5	Cl	kr. 1576 (4)	kr. 1580 (4)	kr. 1576 (6)
6	Br	kr. 1574 (1/2)	kr. 1574 (7)	kr. 1571 (7)
7	CN	kr. 1569 (3), 1612 (1)	kr. 1577 (4), 1617 (2)	kr. 1598 (10)
8	$CO \cdot NH_2$.	kr. 1581 (0)	kr. 1575 (1)	kr. 1588 (14), 1604 (5)
9	$CO \cdot Cl$ . . .	fl. 1574 (8), 1601 (4)	fl. 1579 (6), 1612 (5)	fl. 1594 (5)
10	$CO \cdot OH$ . .	kr. 1578 (2), 1607 (2)	kr. 1582 (5)	kr. 1598 (4)
11	$CO \cdot OCH_3$.	fl. 1575 (7), 1608 (4)	kr. 1584 (7), 1615 (4)	kr. 1599 (5)
12	$CO \cdot OC_2H_5$	fl. 1575 (12), 1607 (8)	fl. 1580 (7), 1611 (4)	fl. 1600 (15)
13	$CO \cdot H$ . . .	kr. 1574 (3), 1608 (2)	kr. 1580 (3), 1617 (1/2)	kr. 1596 (10)
14	NO_2	kr. 1607 (0)	kr. 1600 (4)	kr. 1585 (1/2)

haupt, nur bei Zugrundelegung eines umfassenden Versuchsmateriales gelingen.

Anhang.

1. Nitrobenzol $C_6H_5 \cdot NO_2$. Ein käufliches Präparat wurde mit Ätzkali mehrere Stunden unter zeitweisem Umschütteln auf 100° erhitzt und im Vakuum dreimal unter Abtrennung des Vorlaufes destilliert. Kp.$_2$ 80°. Aufnahme des schwach gelblichen Stoffes mit großer Dispersion im gefilterten Licht auf Pl. A 132; $t = 64°$; schwache Verfärbung; 41 Streulinien. Unter Fortlassung der meist unvollständigen

Tabelle 5. Nitrobenzol, Polarisationsmessungen.

Nr.				Mittelwerte		Einzelwerte			
						Pl. 631, $t = 42$		Pl. 632, $t = 32$	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
1	176 (4 b)	1/2 b	1/2 b	dp?	—	—	—	—	—
6	610 (6)	4	4	0·87	22	0·86	22	0·89	22
7	678 (1)	1/2 d	1/2 d	dp?	—	—	—	—	—
9	793 (2)	3 d	2 1/2 d	0·72	7	0·74	7	0·69	8
10	852 (7)	10	3	0·23	34	0·20	35	0·25	34
12	1004 (12)	14	3	0·11	69	0·10	81	0·12	57
13	1021 (5)	3	2	p	—	—	—	—	—
15	1074 (3)	3	1/2	p	—	—	—	—	—
16	1108 (10)	13	8	0·25	80	0·21	87	0·29	73
17 18	1161 (4) 1172 (2)	6	5	0·66	20	0·74	20*	0·57	20*
21	1345 (20)	18 b	7 b	0·19	696	pp	—	pp	—
22	1358 (2)	5 ?	5 ?	dp??	—	—	—	—	—
24	1412 (3)	3/2 b	3/2 b	dp	—	—	—	—	—
25	1476 (3)	6	5	0·62	15	0·53	14	0·71	16
26	1523 (3)	8	8	0·83	37	0·79	39	0·86	35
28	1596 (12)	14	12	0·53	121	0·53	133	0·53	108
30	3081 (3)	3 1/2	1/2	0·46	33	0·46	33	—	—

älteren Beobachtungen von Ganesan-Venkateswaran, Fujioka, Reynolds-Williams (Literatur in S.R.E., Erg.-Bd., S. 237) werden die Ergebnisse in Tabelle 6 mit jenen von Cabannes-Rousset[1]) und Reitz-Stockmair (III) sowie mit den Ultrarotbeobachtungen von Coblentz[2]) verglichen. Die Einzelheiten der ϱ-Messungen sind aus Tabelle 5 zu entnehmen.

Zu Tabelle 5 ist zu bemerken: Linie Nr. 9 wurde in bezug auf die Überdeckung durch $f-852$ korrigiert. Die zur I-Mittelung nötige Intensitätsangleichung erfolgte bei Linie Nr. 17/18. Die Aussagen p, dp stammen von subjektiven Intensitätsschätzungen (i_π, i_σ). Für die stark überexponierte Linie 21 wurden der angegebene ϱ- und I-Wert aus einer nur 10 Stunden exponierten Polarisationsaufnahme Pl. 646

Tabelle 6. Vergleichstafel zu Nitrobenzol.

Nr.	C. u. R.		R. u. St.		Wi.			Cobl.
	ω	ϱ	ω	I	ω	I	ϱ	ur.
1	183	(6/7)	181	(5)	176	(4 b	dp)	○
2	—	—	247	(00)	255	(0)		○
3	408	(0·60)	395	(3)	397	(1)		○
4	540	(0·50)	526	(2)	512	(1)		○
5					535	(1)		○
6	604	(6/7)	608	(4)	610	(6	0·87)	○
7	—	—	672	(1/2)	678	(1	dp)	[676, st.]
8	—	—	—	—	710	(1/2)		694 (14)
9	793	(0·70)	786	(2)	793	(2	0·72)	794 (15)
10	853	(0·25)	848	(5)	852	(7 s	0·23)	854 (14)
11	—	—	—	—	—	—	—	935 (6)
12	1000	(0·11)	999	(10)	1004	(12 s	0·11)	1000 (1/2)
13	1025	(0·50)	1014	(3)	1021	(5 s	p)	1020 (8)
14	1055	(6/7)	1055	(1)	1053	(0)		—
15	1065	(6/7)	1067	(1)	1074	(3	p)	1066 (9)
16	1112	(0·33)	1100	(10)	1108	(10 b	0·25)	1103 (10)
17	1170	(6/7)	1158	(4)	1161	(4	0·66)	1160 (5)
18					1172	(2		
19	—	—	—	—	1216	(0)		—
20	—	—	—	—	—		—	1250 (1)
21	1341	(0·26)	1342	(20 b)	1345	(20 b	0·19)	1348 (14)
22	—	—	—	—	1358	(2	dp?)	—
23	—	—	1379	(2)	1380	(2)		—
24	1420	(0·65)	1410	(3)	1412	(3 b	dp)	—
25	1480	(0·70)	1470	(3)	1476	(3	0·62)	—
26	1516	(0·86)	1522	(5)	1523	(3 sb	0·92)	1515 (10)
27	—	—	—	—	1575	(1/2)		—
28	1587	(0·78)	1583	(10)	1586	(12 s	0·53)	—
29	—	—	—	—	1597	(1/2)		1602 (4)
30	—	—	3080	(2)	3081	(3 b	0·46)	3080 (6)

[1]) J. Cabannes und A. Rousset, Ann. Chim. Physique **19** (1933) 229.

[2]) W. W. Coblentz, Investigations of infrared spectra. Carnegie Inst. 1905, Nr. 35. Vgl. auch J. Lecomte, J. Physique Radium **8** (1937) 489; doch reichen die letzteren Messungen nur bis $\omega = 1500$ und sind überdies nur in Kurvenform, nicht zahlenmäßig mitgeteilt; die ur.-Frequenz Nr. 6 (in eckigen Klammern) ist dieser Arbeit entnommen.

abgeleitet, auf der die Linien 16, 21, 28 meßbar waren; aber auch hier mußte, um Nr. 15 und 26 zwecks Anschlusses an die anderen Aufnahmen hinreichend belichtet zu erhalten, Linie Nr. 21 bereits etwas überbelichtet werden, so daß ϱ- und I-Wert weniger genau sind. Zur Tabelle 6 sei ergänzt: Nicht aufgenommen in die Tabelle wurde eine fragliche Linie 1500 (1/2?) sowie die vermutlich zu Kombinationstönen gehörigen Frequenzen 1684 (1/2), 1746 (1) = 1345 + 397, 1794 (1/2), 2454 (2d) = 1345 + 1109, 2686 (00) = 2 · 1345. Die verwendete große Dispersion erzielte die Aufspaltung der Linien 4, 5 und 17, 18 und erbrachte den Nachweis des Trabanten Nr. 22. Die Realität des schattenartigen Trabanten 1597 (1/2) neben der Linie 28 ist dagegen nicht ganz gesichert. Die ϱ-Werte stimmen im allgemeinen mit den Angaben von Cabannes-Rousset, nur daß in meinen Aufnahmen Linie 15 subjektiv deutlich polarisiert erscheint und für Linie 28 die ϱ-Werte 0·53, 0·53, 0·52 (Pl. 631, 632, 646) gemessen wurden, die durchweg merklich niedriger sind als bei den französischen Autoren.

2. Nitrophenol $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Die Kahlbaumschen Präparate wurden mehrmals aus $H_3C \cdot OH$ (ortho) bzw. H_2O (meta, para) mit besonders gereinigter Aktivkohle umkristallisiert.

Ortho: Stark gelb gefärbte feine Nadeln; Fp 47° (Lit. 45°); Aufnahme wegen Färbung nicht möglich.

Meta: Derbe, kleine, gelbliche Kristalle; Fp. 97,6° (Lit. 96°). Aufnahme F_1 590, $t = 56$, *Ugd* m., *Sp* m.

$\Delta\nu$ = (Kontinuum-Grenze 475); 593 (0); 688 (0); 817 (2); 1001 (2); 1075 (1/2); 1162 (1/2); 1216 (1); 1271 (2); 1299 (2, ? *f* — 1356); 1336 (4); 1353 (7); 1477 (0); 1591 (2).

Para: Feine gelbliche Nadeln; Fp. 108° bis 111° (Lit. 113°). Aufnahme F_1 588, $t = 62$; F_1 589, $t = 34$; *Ugd* s., *Sp* sst.

$\Delta\nu$ = (Grenze 503); 582 (1/2); 634 (4) (*f, e*); 698 (1/2); 869 (10) (*g, f, e*); 903 (0?); 919 (0?); 962 (0?); 1108 (12) (*g, f, e*); 1164 (6); 1211 + 1223 (6); 1291 (9); 1328 (16b) (*f, e*); 1346 (4); 1389 (1); 1449 (1); 1509 (2); 1587 (6); 1613 (5).

3. Nitranisol $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$.

Ortho: Ein Schuchardtsches Präparat wurde einmal bei vermindertem Druck (63 mm *Hg*), zweimal im Hochvakuum (Luftbad 120°) destilliert. Die gelbe flüssige Substanz zeigte einen $Kp._{13}$ 139° (Lit. $Kp._{19}$ 150·5° bis 151°) Aufnahme an der Flüssigkeit: Pl. 3303, m. F., $t = 58$; *Ugd* m., *Sp* m. — Der Bereich neben *Hge* wird absorbiert.

$\Delta\nu$ = 1042 (1); 1116 (1/2); 1163 (1/2); 1188 (1/2); 1267 (5); 1347 (10b); 1425 (1/2?); 1485 (1); 1534 (1); 1580 (4b); 2983 (0); 3078 (1/2).

Meta: Herstellung aus *m*-Nitrophenol, *KOH* und Dimethylsulfat. Die aufgearbeitete Substanz wurde mit Aktivkohle aus heißem Alkohol zweimal umkristallisiert. Kleine, derbe, gelbliche Kristalle. Fp. 36° bis 38° (Lit. 38°). Aufnahme: F_1 598, $t = 70$; *Ugd* m., *Sp* ms.

$\Delta\nu$ = (Grenze 600); 800 (4); 851 (00); 915 (1sb); 998 (4); 1089 (2); 1140 (1/2); 1191 (3); 1247 (3); 1350 (12s) (*f, e*); 1533 (0?); 1585 (4).

Para: (Kahlbaum). Dreimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schwach gelbliche Nadeln. Fp. 49° bis 52° (Lit. 51°). Aufnahme: F_1 591, $t = 64$; *Ugd* s., *Sp* st.

$\Delta\nu$ = (Grenze 507); 628 (0); 694 (0); 864 (9) (*g, f, e*); 912 (1/2); 970 (1/2). 1013 (1b); 1109 (12) (*g, f, e*); 1177 (6); 1257 (13) (*g, f, e*); 1300 (4); 1334 (18b) (*g, f, e*); 1383 (2); 1448 (4); 1503 (2); 1533 (1?, *f*—1590); 1589 (8); 1604 (0?).

4. Chlornitrobenzol $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot Cl$. Die Substanzen wurden drei- bis viermal aus C_2H_5OH (*o*) bzw. CH_3OH (*m, p*) mit Aktivkohle umkristallisiert.

Ortho: (Heyl). Feine, gelblichgrüne Nadeln; Fp. 33° (Lit. 32·5°). Aufnahme: F_1 584, $t=70$; *Ugd* m., *Sp* m.

$\Delta\nu$ = (Grenze 616); 720 (1/4?); 802 (1/4?); 854 (2); 898 (1/2); 1038 (5) (*f, e*); 1130 (5); 1147 (3); 1170 (3); 1231 (1/2); 1353 (10); 1436 (0); 1523 (1/2? = *f*—1580); 1576 (4).

Meta: (Heyl). Gelbliche, wie Perlmutter glänzende Plättchen; Fp. 43·4° (Lit. 44°). Aufnahme: F_1 587, $t=57$, *Ugd* s., *Sp* m.

$\Delta\nu$ = (Grenze 610); 653 (1/4); 755 (1); 809 (1/4?); 872 (1); 957 (1/4); 1002 (3); 1036 (0?); 1126 (5) (*f, e*); 1163 (1/2); 1194 (1/2?); 1353 (14) (*g, f, e*); 1403 (1/4?); 1467 (1/4); 1525 (1/2?, *f*—1582); 1580 (4); 1632 (0?).

Para: (Kahlbaum). Lange, gelbliche Nadeln; Fp. 86° (Lit. 83°). Aufnahme: F_1 586, $t=60$; *Ugd* s., *Sp* m.

$\Delta\nu$ = (Grenze 482); 629 (3); 672 (1/2); 741 (1/2); 804 (1/2?); 856 (4) (*f, e*); 899 (1/2?); 962 (1/2?); 1097 (2?); 1108 (8) (*g, f, e*); 1170 (1); 1342 (15) (*g, f, e*); 1356 (2?); 1425 (0); 1478 (1/2); 1523 (1?, *f*—1580); 1576 (6).

In Tabelle 7 sind unter Fortlassung der unvollständigen und in den Frequenzwerten gestörten Messungen von HIGH[1]) die von SCISLOWSKI[2]) (Schmelze), MANZONI[3]) (Acetonlösung für *o* und *m*, Chloroformlösung für *p*), REITZ-STOCKMAIR (III, Schmelze) und mir (krist.) an den isomeren Chlornitrobenzolen gewonnenen Ergebnisse einander gegenübergestellt. Zwei von MANZONI für das *p*-Spektrum angegebene Frequenzen (1066 (1) und 1258 (1)), die sich zwanglos anders zuordnen lassen, wurden nicht eingetragen; ebenso wurden die von SCISLOWSKI für *m* und *p* mitgeteilte Frequenz 123 weggelassen. Der Vergleich zeigt, daß zwar recht erhebliche Unstimmigkeiten auftreten, daß aber die Grazer Beobachtungen in den wesentlichen Punkten miteinander übereinstimmen.

5. Bromnitrobenzol $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot Br$. Die Reinigung erfolgte durch Destillation im Hochvakuum (bei ortho; 0·01 mm *Hg*, 110° Luftbadtemperatur) und mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol mit Aktivkohle.

Ortho. Schwach grünlichgelbe, feine Nadeln; Fp. 45·6° (Lit. 42·5°). Aufnahmen: F_1 583a, $t=49$; F_1 593a, $t=86$; sehr schwaches Spektrum auf starkem Untergrund.

$\Delta\nu$ = (Grenze 627); 706 (1/2); 787 (0); 859 (1); 980 (1/2); 1034 (1); 1115 (1/2); 1144 (1); 1354 (6) (*f, e*); 1418 (1/2); 1463 (1/4); 1519 (0); 1574 (1/2).

Meta. Sehr schwach gelbliche, perlmutterartig schimmernde Plättchen; Fp. 57° (Lit. 56°). Aufnahme: F_1 585, $t=57$; *Ugd* s., *Sp* mst.

$\Delta\nu$ = (Grenze 523); 584 (2); 623 (1?); 650 (2); 679 (1?); 700 (1?); 724 (2); 757 (1/2?); 786 (1/4?); 825 (1); 869 (1/2); 894 (1/2); 1000 (7) (*f, e*); 1111 (8) (*f, e*); 1163 (1); 1211 (1/2?); 1349 (16) (*g, f, e*); 1466 (1/2); 1523 (1?, *f*—1580); 1574 (7); 3090 (0).

[1]) M. E. HIGH, Physic. Rev. **38** (1931) 1845. [2]) Sz. SCISLOWSKI, C. R. Soc. Pol. de Phys. **5** (1930) 267. [3]) R. MANZONI-ANSIDEI, Rend. Accad. Lincei 21 (1935) 81.

Tabelle 7. Vergleichstafel zu Chlornitrobenzol.

ortho

SCISL. geschm.	MANZ. Lösung	R. u. ST. geschm.	WI. krist.
146 (3)	—	147 (3)	↓
215 (3)	—	216 (3)	
389 (1)	—	—	verdeckt
462 (1)	—	—	
618 (5)	—	—	↓
658 (2)	649 (1)	655 (1)	—
735 (2)	723 (1)	—	720 ($^1/_4$?)
782 (1)	—	—	802 ($^1/_4$?)
846 (1)	851 (2)	853 (3)	854 (2)
—	—	—	898 ($^1/_2$)
—	1036 (3 d)	1032 (4)	1038 (5)
—	1126 (2)	1128 (2)	1130 (5)
—	1143 (2)	—	1147 (3)
—	1151 (2)	1151 (1 sb)	1170 (3)
—	—	—	1231 ($^1/_2$)
1346 (1)	1348 (10)	1350 (10)	1353 (10)
—	1464 (1)	1464 ($^1/_2$)	1436 (0)
—	1528 (3 d)	1530 (2)	1523 ($^1/_2$?)
1577 (1)	1576 (6)	1576 (5)	1576 (4)
1714 (1)	—	—	—

meta

SCISL. geschm.	MANZ. Lösung	R. u. ST. geschm.	WI. krist.
175 (2)	—	168 (3)	↓
215 (2)	210 (1)	210 (3)	
324 (1)	326 (2)	328 (1)	verdeckt
389 (2)	382 (2)	380 (2)	
419 (2)	414 (2)	416 (1)	
618 (2)	—	—	↓
664 (2)	654 (3)	654 (3)	653 ($^1/_4$)
742 (1)	747 (3)	749 (3)	755 (1)
—	—	—	809 ($^1/_4$)
879 (1)	876 (2)	876 ($^1/_2$)	872 (1)
924 (1)	926 (0)	—	957 ($^1/_4$)
—	998 (5)	999 (6)	1002 (3)
—	1034 (1)	—	1036 (0 ?)
—	1095 (1)	—	—
—	1129 (6)	1125 (6 b)	1126 (5)
—	1164 (2)	1163 (1)	1163 ($^1/_2$)
1224 (3)	1221 (1)	—	1194 ($^1/_2$?)
1346 (6)	1343 (10)	1347 (12 b)	1353 (14)
—	1391 (1)	—	1403 ($^1/_4$?)
—	1462 (2)	1466 (1)	1467 ($^1/_4$)
—	1535 (3)	1528 (2 b)	1525 ($^1/_2$?)
1577 (4)	1576 (5 d)	1577 (6)	1580 (4)
—	—	1625 (00)	1632 (0 ?)

para

SCISL. geschm.	MANZ. Lösung	R. u. St. geschm.	WI. krist.
215 (2)	—	—	↓
—	—	271 (1)	
—	—	313 (1)	verdeckt
389 (2)	—	—	
—	493 (1)	—	↓
—	567 (1)	584 (1)	—
—	616 (1)	626 (4)	629 (3)
678 (1)	—	702 (1)	672 ($^1/_2$)
735 (4)	—	731 (3)	741 ($^1/_2$)
782 (1)	819 (1)	785 (2)	804 ($^1/_2$?)
864 (1)	—	852 (6)	856 (4)
—	912 (1)	—	899 ($^1/_2$?)
—	—	—	1097 (2 ?)
—	—	1105 (10 b)	1108 (9)
1214 (3)	1174 (1)	1169 (2)	1170 (1)
—	1339 (2)	—	—
1346 (5)	1358 (4)	1341 (20 b)	1342 (15)
—	—	1388 (3)	—
—	—	1419 (5)	1425 (0)
—	—	1474 (4)	1478 ($^1/_2$)
—	1548 (3)	1520 (5)	1523 (1 ?)
1577 (3)	1576 (2)	1574 (10)	1576 (6)

Para: Feine, schwach gelbliche Nadeln; Fp. 124·6° (Lit. 125°). Aufnahme: F_1 583, $t = 57$; *Ugd* s., *Sp* st.

$\Delta\nu$ = (Grenze 482); 586 (1); 624 (3); 707 (1); 853 (5) (*f, g*); 901 ($^1/_2$?), 1071 (8) (*g, f, e*); 1107 (10) (*f, e*); 1134 ($^1/_2$); 1174 (3); 1332 (10) + 1350 (12) [oder 1341 (12 ssb)] (*g, f, e*); 1420 (2); 1471 (2); 1517 (2?, *f* — 1574); 1571 (7).

Tabelle 8 enthält die bisher am geschmolzenen (Scislowski, loc. cit., Reitz-Stockmair, III) bzw. kristallinen Zustand gewonnenen Ergebnisse. Die geringe Übereinstimmung ist wohl größtenteils darauf zurückzuführen, daß die Schmelze vertiefte Färbung aufweist derart, daß insbesondere bei ortho und para die Raman-Linien unter 1200 nur bei *Hgc*-Erregung erhalten werden können, also in einem Frequenzgebiet, in dem die Messungen ungenauer und wegen Überdeckung mit *Hg*-Linien unvollständiger ausfallen.

Tabelle 8. Vergleichstafel zu Bromnitrobenzol.

ortho			meta			para		
Scisl.	R. u. St.	Wi.	Scisl.	R. u. St.	Wi.	Scisl.	R. u. St.	Wi.
geschm.	geschm.	krist.	geschm.	geschm.	krist.	geschm.	geschm.	krist.
154 (7)	128 (6)		154 (4)	146 (3)		203 (1)	—	
215 (7)	190 (2)		—	163 (2)		270 (1)	256 (6)	
—	262 ($^1/_2$)	verdeckt	203 (4)	202 (5)	verdeckt	365 (1)	—	verdeckt
427 (6)	408 (2)	↓	—	294 (3)	↓	416 (2)	431 (2)	↓
620 (2)	—		399 (3)	410 (1)		529 (1)	528 (2)	
661 (3)	646 (0)	—	—	—	584 (2)	—	—	586 (1)
—	—	706 ($^1/_2$)	610 (1)	—	623 (1 ?)	636 (3)	622 (5)	624 (3)
—	782 (00)	787 (0)	650 (2)	644 (4)	650 (2)	—	—	707 (1)
863 (5)	854 (1)	859 (1)	—	—	679 (1 ?)	—	768 (2)	—
—	—	980 ($^1/_2$)	—	—	700 (1 ?)	863 (1)	850 (4)	853 (5)
—	—	1034 (1)	—	722 (4 b)	724 (2)	—	—	901 ($^1/_2$?)
1072 (2)	1112 (1)	1115 ($^1/_2$)	—	—	757 ($^1/_2$?)	—	1066 ($^1/_2$)	1071 (8)
—	—	1144 (1)	—	794 (2)	786 ($^1/_4$?)	—	1102 (3)	1107 (10)
—	1348 (5)	1354 (6)	—	—	825 (1)	—	—	1134 ($^1/_2$)
—	—	1418 ($^1/_2$)	—	866 (4)	869 ($^1/_2$)	—	—	1174 (3)
—	—	1463 ($^1/_4$)	—	—	894 ($^1/_2$)	—	1346 (8 b)	1341 (12 sb)
—	1533 (0)	1519 (0)	1010 (4)	995 (10)	1000 (7)	—	1410 (0)	1420 (2)
—	1572 (1)	1574 ($^1/_2$)	—	1111 (8)	1111 (8)	—	1462 (0)	1471 (2)
			—	1162 (2)	1163 (1)	—	1524 (1)	1517 (2 ?)
			1215 (5)	—	1211 ($^1/_2$?)	—	1576 (5)	1571 (7)
			1347 (7)	1341 (20)	1349 (16)			
			1454 (1)	1465 (1)	1466 ($^1/_2$)			
			1527 (3)	1528 (6)	1523 (1 ?)			
			1577 (4)	1572 (12)	1574 (7)			

6. Nitrobenzaldehyd $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot H$ (Kahlbaum).

Ortho: Nach Kochen der Substanz in Alkohol mit Aktivkohle wurde mit H_2O verdünnt und auskristallisieren gelassen; der verbleibende gelbe, ölige Rückstand wurde nochmals in gleicher Weise behandelt und hierauf noch zweimal umkristallisiert. Die fast farblosen Nadeln verfärben sich bei Bestrahlung selbst mit gefiltertem Licht nach Blaugrün. Aufnahmen: F_1 556, $t = 47$; F_1 560, $t = 63$ (dreimaliger Substanzwechsel); *Ugd* m, *Sp* m.

$\Delta\nu$ = (Grenze 673); 784 ($^1/_2$?); 827 ($^1/_2$); 861 (1); 914 ($^1/_4$); 946 ($^1/_4$?); 1038 (5); 1106 ($^1/_4$); 1139 (4); 1168 ($^1/_2$?); 1198 (4); 1354 (12); 1403 (0?); 1462 (0?); 1527 ($^1/_2$); 1574 (3); 1608 (2); 1646 ($^1/_2$?); 1694 (5).

Meta: Zweimalige Destillation im Hochvakuum, dann Kochen in verdünntem Alkohol mit Aktivkohle und Auskristallisieren. Schwach gelbstichige Nadeln; Fp. 56° (Lit. 58°). Aufnahme: F_1 552, $t=48$. Das Ergebnis wird mit den Lösungsaufnahmen (Alkohol) von Dadieu-Jele-Kohlrausch (I) verglichen.

krist.: (Grenze 506); 586 (0?); 644 ($^1/_2$); — ; 824 (2); 1001 (5) (*f, e*); 1086 (1b);
Lösg.: — ; — ; 732 (0); 816 (1); 1000 (3) ; verd. ;

krist.: 1203 (4); 1353 (10) (*g, f, e*); — ; 1446 (0); 1482 (00?); 1533 (3); 1580 (3);
Lösg.: 1190 (3); 1350 (8) ; 1383 (0); — ; — ; 1534 (3); 1576 (3);

krist.: 1617 ($^1/_2$); — ; 1690 (4).
Lösg.: 1606 ($^1/_2$); 1660 (0); 1698 (3).

Para: Dreimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol mit Aktivkohle. Fast weiße Plättchen; F_1 553, $t=55$; *Ugd* m., *Sp* st. (Lösungsaufnahmen aus I).

krist.: (Grenze 519); verd. ; 626 (2); 866 (4); 1104 (9) (*g, f, e*); 1156 (0); 1198 (2);
Lösg.: 237 (1); 614 (0); verd. ; verdeckt ; — ; — ;

krist.: 1347 (12) (*g, f, e*); 1414 (0); 1491 (00?) ; 1539 (1?) ; 1596 (10) (*g, f, e*);
Lösg.: 1343 (5b) ; — ; 1490 ($^1/_2$?); 1538 ($^1/_2$?); 1597 (4) ;

krist.: 1706 (4) (*f, e*).
Lösg.: 1708 ($^1/_2$b).

7. Nitrobenzoesäure $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OH$. Bezüglich der Aufnahmen in Acetonlösung vgl. I.

Ortho: Dreimal mit Aktivkohle aus H_2O umkristallisiert; schwach gelbliche Nadeln; Fp. 148·6° (Lit. 147°). Aufnahme: F_1 551, $t=48$; *Ugd* m., *Sp* mst.

krist.: (Grenze 527); verdeckt ; 637 ($^1/_2$) ; — ; 801 (4); 861 ($^1/_2$);
Lösg.: 186 (2); 419 (2); 593 (0); 637 (1) ; 688 (0); verd. ; 853 (2) ;

krist.: 1043 (5); 1138 (2) ; 1171 (1); 1268 (2)?; 1305 (2b?); 1368 (10s); 1434 (0);
Lösg.: 1032 (4); 1143 (2b); — ; — ; 1302 (0?) ; 1350 (10b); verd. ;

krist.: 1531 (2); 1578 (2); 1607 (2); 1639 (2b); 3087 (0).
Lösg.: 1533 (2); 1575 (3); 1602 (2); verd. ; 3079 (0).

Meta: Zweimal mit Aktivkohle aus H_2O umkristallisiert. Gelblichweiße, glänzende Plättchen; Fp. 141° (Lit. 141°). Aufnahme: F_1 546, $t=48$; *Ugd* m., *Sp* mst.

krist.: (Grenze 517); verdeckt ; — ; — ; — ; 704 ($^1/_2$); 804 (3d);
Lösg.: 196 (2); 350 (0); 602 (0); 639 (2); 692 (1); 710 (1) ; 829 (0) ;

krist.: — ; — — ; — ; 1004 (6) (*g, f, e*); — ; 1090 (2b) ; 1153 (3);
Lösg.: 852 (0); 939 ($^1/_2$); 981 ($^1/_2$); 1001 (4) ; 1027 (0); [1085 ($^1/_4$)]; 1141 (2);

krist.: 1350 (13s); 1445 ($^1/_2$b); 1484 (0?); 1529 (3); 1582 (5); 1633 (2sb); 3096 (0b).
Lösg.: 1344 (10) ; verdeckt ; — ; 1530 (3); 1578 (4); 1612 (1) ; — .

Para: Herstellung aus *p*-Nitrotoluol durch Oxydation; zweimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 238° bis 240° (Lit. 238°). Aufnahme: F_1 550, $t=50$; *Ugd* m., *Sp* m.

krist.: (Grenze 588); verdeckt ; 791 (1); 862 (2); 924 (00?); 1107 (5);
Lösg.: 306 (0); 623 (0); verd. ; — ; — ; 1105 (1);

krist.:	1174 (1/2);	1222 (0?);	1351 (8);	1390 (0);	1446 (0?);	1489 (1/2);	1520 (00);
Lösg.:	— ;	verd. ;	1344 (3);	— ;	verd. ;	— ;	— ;
krist.:	1598 (4) ;	1631 (1/2 b).					
Lösg.:	1596 (12);	— .					

8. Nitrobenzoesäure-Methylester $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$.

Ortho: Herstellung durch Veresterung der Säure; Kp.$_{12}$ 163° (Lit. Kp.$_{19}$ 169°). Aufnahme am flüssigen Zustand: Pl. 3126, m. F., $t=8$; *Ugd* st., *Sp* st.

$\Delta\nu$ = 166 (3?); 330 (1/2); 416 (3 b); 444 (5); 690 (0); 781 (1/2); 828 (6 s); 859 (2 s); 960 (1 b); 1039 (10 s); 1070 (1); 1125 (3) + 1146 (3) + 1167 (3); 1350 (15 b) (*g, f, e*); 1437 (2); 1477 (3); 1529 (5); 1575 (7); 1608 (4); 1730 (5 b) (*f, e*); 2857 (1/2); 2890 (1/2); 2959 (3); 3085 (3).

Meta: Herstellung durch Veresterung der Säure; einmal aus Methylalkohol umkristallisiert. Schwach gelbliche Kristalle. Fp. 78·5° (Lit. 78·5°). Aufnahme am Kristallpulver: F_1 471, $t=54$; F_1 472 (enger Vorzerlegungsspalt), $t=81$; *Ugd* s., *Sp* st., $n=26$.

$\Delta\nu$ = (Grenze 197); 324 (1 b?); 654 (3); 823 (8) (*g, f, e*); 855 (0); 1002 (8) (*g, f, e*); 1076 (4); 1134 (6); 1166 (0); 1198 (00?); [1245 (3??); 1290 (8??)] 1347 (14) (*g, f, e*); 1388 (1); 1441 (1); 1527 (5) (*f, e*); 1584 (8); 1615 (4); 1715 (6) (*f, e*); 2962 (1/2); 3092 (1/2).

Die Frequenzen 1245 und 1290 sind trotz ihrer Intensität wohl als $g-1346$ und $f-1347$ zu deuten.

Para: Herstellung durch Veresterung der Säure. Zweimal aus H_3COH mit Aktivkohle umkristallisiert. Weiße Nadeln. Fp. 96° (Lit. 96°). Aufnahme am Kristallpulver: F_1 474, $t=36$; *Ugd* m., *Sp* m., $n=14$, unvollständig.

$\Delta\nu$ = (Grenze 559); 666 (0 b?); 784 (00?); 818 (0); 859 (3); 1104 (6) (*g, f, e*); 1350 (9) (*g, f, e*); 1394 (1/2); 1599 (5); 1718 (3).

9. Nitrobenzamid $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Die Herstellung der drei Isomeren aus den zugehörigen, durch Umkristallisieren gereinigten Nitrobenzonitrilen erfolgte nach den Angaben von CLAUS[1]) mit H_2SO_4.

Ortho: Lange, glänzende Nadeln; Fp. 174,8° bis 176° (Lit. 174°). Aufnahme: F_1 590 c, $t=90$; *Ugd* m., *Sp* ss. Ergebnis unzureichend.

$\Delta\nu$ = (Grenze 544); 707 (0); 800 (0); 933 (00?); 1002 (1); 1093 (00?); 1144 (1/2); 1248 (00?); 1348 (5); 1520 (00?); 1581 (0).

Meta: Nach mehrmaligem Umkristallisieren mit Aktivkohle ergaben sich farblose, lange, glänzende Nadeln; Fp. 137° bis 139° (Lit. 143°). Aufnahme: F_1 592, $t=63$. *Ugd* m., *Sp* ms. Ergebnis unzureichend.

$\Delta\nu$ = (Grenze 607); 709 (0?); 785 (0?); 823 (0?); 852 (0?); 911 (0?); 1002 (3); 1074 (1/4); 1152 (2); 1348 (7) (*f, e*); 1399 (1/4); 1419 (1/4); 1530 (1/2); 1575 (1).

Para: Nach mehrmaligem Umkristallisieren lange, schwachglänzende, gelbliche Nadeln; Fp. 198·4° bis 200° (Lit. 198°). Aufnahme: F_1 593, $t=71$; *Ugd* ms., *Sp* sst.

$\Delta\nu$ = (Grenze 638); 722 (1); 862 (14) (*g, f, e*); 906 (1/2?); 971 (3); 1018 (6); 1108 (16 b) (*g, f, e*); 1175 (8); 1231 (6?, $g-1332$); 1257 (16 b) (*g, f, e*); 1299 (7);

---

[1]) CLAUS, J. prakt. Chem. 51 (1895) 400.

1334 (18sb) (*g, f, e*); 1382 (6); 1445 (5); 1502 (7); 1531 (4?, *f*—1588); 1588 (14); 1604 (5).

10. Nitrobenzonitril $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (Kahlbaum) Für das geschmolzene *m*- und *p*-Derivat wurden Grünfilteraufnahmen von Reitz-Stockmair (III) mitgeteilt.

Ortho: Siebenmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol mit Aktivkohle. Schwach gelbliche Kristalle; Fp. 109° (Lit. 110°). Aufnahmen: F_1 568, $t=48$; F_1 569, $t=77$; *Ugd* m., *Sp* m.

$\Delta\nu$ = (Grenze 526); 599 (0?); 670 (0?); 714 (0?); 787 (1/2); 827 (1); 864 (2); 959 (0); 1040 (5) (*f, e*); 1104 (1); 1148 (2); 1204 (4); 1347 (12) (*g, f, e*); 1428 (0); 1473 (0); 1527 (1); 1569 (3); 1612 (1); 2231 (5) (*f, e*).

Meta: Dreimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol mit Aktivkohle. Gelblichweiße Nadeln; Fp. 116·4° (Lit. 117°). Aufnahme: F_1 565, $t=48$; *Ugd* m., *Sp.* st.

krist.: (Grenze 537); verdeckt ; 665 (1); 791 (3);
geschm.: 153 (2); 195 (1/2); 389 (1/2); 452 (0); — ; — ;

krist.: 906 (1); 1001 (5); 1104 (4); 1142 (1/2); 1176 (1); 1202 (6); — ;
geschm.: — ; verd. ; verd. ; — ; — ; 1194 (1); 1289 (0);

krist.: 1357 (16) (*g, f, e*); 1446 (1/2); 1475 (1); 1532 (4); 1577 (4); 1617 (2) ;
geschm.: 1360 (2) ; — ; — ; 1542 (1/2); 1587 (1/2); 1629 (1/2);

krist.: 2237 (5) (*f, e*).
geschm.: 2242 (2).

Para: Dreimaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol mit Aktivkohle. Gelbliche Kristalle; Fp. 146·6° (Lit. 149°). Aufnahme: F_1 566, $t=57$; *Ugd* m., *Sp* st.

krist.: (Grenze 520); verdeckt ; 637 (2); 714 (1/2); 771 (0?); 863 (5) (*f, e*);
geschm.: 250 (00?); 577 (00?); — ; 749 (0?); — ; — ;

krist.: 911 (0?); 981 (0?); 1106 (8) (*f, e*); 1186 (5) (*f, e*); 1349 (16) (*g, f, e*);
geschm.: — ; verdeckt ; — ; 1349 (3) ;

krist.: 1363 (2); 1434 (1); 1472 (0); 1540 (3?); 1598 (10) (*g, f, e*); — ;
geschm.: — ; — ; — ; — ; 1600 (2) ; 1718 (1);

krist.: 2233 (7) (*g, f, e*).
geschm.: 2228 (4).

11. Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$.

Ortho: Darstellung nach Beilstein, Erg.-Bd. 5, S. 135, aus *o*-Nitranilin, HNO_3, $CuSO_4$ und $NaNO_2$. Die durch Wasserdampfdestillation gereinigte Substanz wurde einmal aus Alkohol, einmal mit Aktivkohle aus H_2O umkristallisiert und sodann noch im Hochvakuum (Luftbad 110°, 0·01 mm *Hg*) destilliert. Kleine, grünliche Kristallnadeln; Fp. 117·6° bis 118° (Lit. 118° bis 118·5°). Aufnahme: F_1 602, $t=72$; *Ugd* s., *Sp* s. Ergebnis unzulänglich.

$\Delta\nu$ = (Grenze 490); 685 (0); 858 (1/2); 915 (1); 1041 (1); 1361 (5); 1537 (00); 1607 (0).

Meta: (Kahlbaum). Dreimal umkristallisiert aus heißem Alkohol mit Aktivkohle. Schwach gelbliche Nadeln; Fp. 92° (Lit. 91°). Aufnahme: F_1 572, $t=47$; F_1 573, $t=67$; *Ugd* s., *Sp* m.

$\Delta\nu$ = (Grenze 520); 650 (1/2); 702 (0); 840 (4); 909 (1/2); 1005 (5) (*f*, *e*); 1149 (4) (*f*, *e*); 1210 (1/2); 1353 (12) (*g*, *f*, *e*); 1365 (4), 1444 (0); 1538 (5) (*f*, *e*); 1600 (4).

Para: (Schuchardt). Einmal aus Äthyl-, zweimal aus Methylalkohol mit Aktivkohle umkristallisiert bei rascher Abkühlung; kristallisiert schlecht aus zu groben, gelben Kristallen; Fp. 173° (unter Zersetzung) (Lit. 172°). Aufnahme: F_1 595, $t = 87$; *Ugd* m., *Sp* ss. Ergebnis unzureichend.

$\Delta\nu$ = (Grenze 540); 906 (0); 1106 (1/2); 1358 (4) (*f*, *e*); 1585 (1/2).

12. Nitroxylol $O_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. 4-Nitro-*m*-Xylol (Heyl). Dreimalige Destillation im Vakuum. Kp.$_{18}$ 122° (Lit. Kp.$_{760}$ 244°). Die Substanz bleibt gelblich und absorbiert im Blau. Aufnahme an der Flüssigkeit: Pl. 3299, m. F., $t = 24$; Pl. 3300, m. F., verengerter Spalt, $t = 48$.

$\Delta\nu$ = 210 (5) (*c*); 356 (2) (*c*); 452 (2) (*c*); 530 (5) (*e*, *c*); 582 (5) (*e*, *c*); 722 (7) (*f*, *e*, *c*); 835 (7) (*f*, *e*, *c*); 931 (2) (*e*); 1078 (8) (*f*, *e*); 1117 (1/2?) (*e*); 1166 (3) (*e*); 1236 (7) (*e*); 1338 (15) (*f*, *e*); 1376 (5) (*e*); 1436 (4) (*e*); 1483 (6) (*e*); 1517 (4) (*e*); 1585 (10) (*e*); 1610 (9) (*e*); 1655 (1/2) (*e*); 2928 (1/2) (*e*).

3-Nitro-*o*-Xylol (Heyl). Einmal im Vakuum, zweimal im Hochvakuum (0·01 mm, 80° Luftbadtemperatur) destilliert. Kp.$_{13}$ 121° bis 129° (Lit. Kp.$_{20}$ 131°; Kp.$_{760}$ 245° bis 246°). Die Substanz absorbiert in Blau. Aufnahme an der Flüssigkeit: Pl. 3308, m. F., $t = 17$; *Ugd* m., *Sp.* s.

$\Delta\nu$ = 198 (5) (*c*); 353 (1) (*c*); 510 (2) (*c*); 616 (3) (*c*); 750 (2) (*c*); 1086 (1/2) (*e*); 1223 (1/2) (*e*); 1343 (12) (*f*, *e*); 1384 (1/2) (*e*); 1474 (1/2) (*e*); 1515 (1/2) (*e*?); 1582 (6) (*e*); 1610 (2) (*e*); 2924 (0) (*e*).

2-Nitro-*m*-Xylol (Kahlbaum). Zweimalige Destillation im Hochvakuum. Kp.$_{0\cdot05}$ 84·8° bis 84·6°; Kp.$_{760}$ 221° bis 222° (Lit. Kp.$_{744}$ 225°). Aufnahme an der schwach gelblichen Flüssigkeit: Pl. 3309, m. F., $t = 28$; *Ugd* ms., *Sp* m.

$\Delta\nu$ = 120 (4) (*e*); 201 (5) (*e*, *c*); 227 (5) (*e*, *c*); 386 (1) (*e*, *c*); 517 (5) (*e*, *c*); 576 (8) (*e*, *c*); 742 (6) (*e*, *c*); 849 (4) (*e*, *c*); 894 (1/2) (*e*); 988 (1/2) (*e*); 1072 (7) (*e*); 1124 (1/2) (*e*); 1167 (3) (*e*); 1260 (8) (*f*, *e*); 1366 (15) (*f*, *e*); 1460 (1/2) (*e*); 1523 (4) (*e*); 1583 (7) (*e*); 1612 (1/2) (*e*); 2930 (1) (*e*).

13. *p*-Fluornitrobenzol $F \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aufnahme an der Schmelze mit großer Dispersion. *A* 163, m. F., $t = 72$; *Ugd* s., *Sp* st., $n = 41$.

$\Delta\nu$ = 305 (3b); 354 (2s); 410 (1d); 491 (1/2d); 526 (1d); 595 (00); 627 (7) (*f*, *e*); 680 (1/2); 748 (3); 834 (0); 806 (1b?); 865 (15s) (*g*, *f*, *e*); 974 (0); 1110 (18) (*g*, *f*, *e*); 1150 (4) (*f*, *e*); 1182 (0); 1225 (3sb); 1244 (5); 1322 (1/2); 1344 (20s, Breite 12 cm^{-1}) (*g*, *f*, *e*); 1362 (8) (*f*, *e*); 1426 (3); 1492 (6s); 1526 (5sb, Breite 14 cm^{-1}); 1559 (00?); 1592 (13s) (*f*, *e*); 1618 (1/2); 1701 (1/2); 1730 (1/2); 3089 (2b).

Gegenüber der ersten Aufnahme (Reitz-Stockmair III) wurden neu gefunden die schwachen Linien 595, 706, 834, 974, 1182, 1322, 1559 (?), 1701 und der Trabant 1362. Bei einigen derselben dürfte es sich wohl um Kombinationstöne handeln, z. B. 1730 $\approx 2 \cdot 863 \approx (627 + 1100)$.

Ich habe der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium und die anderweitige materielle Unterstützung dieser Untersuchung zu danken.

237. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

Zur Theorie der Hysterese bei Rotationsumwandlungen.

Von

H. Hartmann.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 12. 9. 42.)

Es wird gezeigt, daß sich die Stabilität der bei Rotationsumwandlungen beobachteten Hystereseschleifen auf dem Boden der SCHÄFERschen Theorie nur verstehen läßt, wenn man das Bestehen von Übergangsverboten im Rotationstermspektrum annimmt. Die Eigenfunktionen und Eigenwerte des gekoppelten ebenen Rotatorpaares werden mitgeteilt.

Einleitung.

In einer grundlegenden Arbeit hat K. SCHÄFER[1]) die theoretische Behandlung der Rotationsumwandlungen weitgehend durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit macht K. SCHÄFER auch den Versuch, die bei zahlreichen Rotationsumwandlungen beobachtete stabile Hysterese zu erklären. Durch die SCHÄFERsche Theorie wird nicht verständlich gemacht, warum die Hystereseschleife, deren Auftreten zwar als möglich plausibel gemacht wird, tatsächlich auftritt und warum sie vor allem stabil ist. Wie wir hier an Hand einer eingehenden Analyse der vorliegenden Verhältnisse zeigen wollen, muß die SCHÄFERsche Theorie in diesem wesentlichen Punkt durch eine Zusatzannahme ergänzt werden.

1. Das Termsystem von Rotatorengruppen.

Um die Verhältnisse beim Zustandekommen von Rotationsumwandlungen überblicken zu können, betrachten wir in diesem ersten Abschnitt ein Modellsystem, das möglichst vollständig die wesentlichen Züge der realen, in Frage kommenden Kristalle aufweist und das doch noch so einfach ist, daß seine Behandlung übersichtlich bleibt.

Als solches Modellsystem betrachten wir die lineare Kette ebener Rotatoren. Die Rotatoren sind in Abb. 1 als Pfeile dargestellt, die jeweils um Achsen senkrecht zur Zeichenebene drehbar sein sollen. Die Lage des i-ten Rotators wird durch den Drehwinkel ϑ_i beschrieben.

---

[1]) K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 126.

Die potentielle Energie je zweier benachbarter Rotatoren soll von ihren Winkelkoordinaten so abhängen, als ob sie Dipolmomente trügen, deren Richtung mit der jeweiligen Pfeilrichtung zusammenfällt.

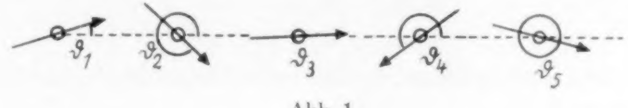


Abb. 1.

Die Energieterme einer N-gliedrigen Rotatorenkette der beschriebenen Art müssen mit Hilfe der SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta_i^2} + \frac{8\pi^2 J}{h^2}\left(E + c\sum_{i=1}^{N-1}\{3\cos(\vartheta_i + \vartheta_{i+1}) + \cos(\vartheta_i - \vartheta_{i+1})\}\right)\psi = 0 \qquad (1)$$

der Rotatorenkette bestimmt werden. Diese Aufgabe ist natürlich im allgemeinen nicht exakt lösbar. Lediglich der triviale Fall $N = 1$ und der Fall des Rotatorenpaares: $N = 2$ sind einer strengen Behandlung zugänglich. Für $N = 2$ nimmt (1) die spezielle Form (2) an:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta_2^2} + \frac{8\pi^2 J}{h^2}(E + c\{3\cos(\vartheta_1 + \vartheta_2) + \cos(\vartheta_1 - \vartheta_2)\})\psi = 0. \qquad (2)$$

Wenn man in (2) die neuen Koordinaten

$$\varphi_1 = \frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2}; \qquad \varphi_2 = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{2} \qquad (3)$$

einführt, so erhält man

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi_2^2} + \frac{16\pi^2 J}{h^2}(E + c\{3\cos 2\varphi_1 + \cos 2\varphi_2\})\psi = 0. \qquad (4)$$

Diese Gleichung kann durch den Ansatz

$$\psi = \Phi_1(\varphi_1)\Phi_2(\varphi_2) \qquad (5)$$

in die beiden Teilgleichungen

$$\frac{d^2\Phi_1}{d\varphi_1^2} + (\alpha + 3Ac\cos 2\varphi_1)\Phi_1 = 0 \qquad (6)$$

und

$$\frac{d^2\Phi_2}{d\varphi_2^2} + (\beta + Ac\cos 2\varphi_2)\Phi_2 = 0 \qquad (7)$$

separiert werden. In (6) und (7) haben A, α und β folgende Bedeutung:

$$A = \frac{16\pi^2 J}{h^2}, \qquad (8)$$

$$\alpha + \beta = AE. \qquad (9)$$

(6) und (7) sind spezielle MATHIEUsche Gleichungen des allgemeinen Typs

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + (4\eta - 16q\cos 2x)y = 0. \qquad (10)$$

Bei der Lösung des vorliegenden Problems interessieren die periodischen Lösungen von (6) und (7), also die Funktionen Φ_1 und Φ_2, die den Bedingungen

$$\left.\begin{aligned} \Phi_1(\varphi_1) &= \Phi_1(\varphi_1 + 2\pi) \\ \text{und} \qquad \Phi_2(\varphi_2) &= \Phi_2(\varphi_2 + 2\pi) \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

genügen. Das sind bekanntlich für beide Gleichungen die MATHIEUschen Funktionen

$$\left.\begin{aligned} ce_0(x),\ ce_1(x),\ ce_2(x),\ ce_3(x), \ldots \\ se_1(x),\ se_2(x),\ se_3(x), \ldots \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

die für (6) und (7) in verschiedener Weise von Ac abhängen, so daß also Lösungen der Form

$$\psi = f_1(\vartheta_1 + \vartheta_2) f_2(\vartheta_1 - \vartheta_2) \tag{13}$$

von Gleichung (2) vorhanden sind, bei denen f_1 und f_2 irgendwelche der Funktionen (12) bedeuten. Man kann nun leicht zeigen, daß die Lösungen der Form (13) auch die natürliche Randbedingung

$$\psi(\vartheta_1, \vartheta_2) = \psi(\vartheta_1 + 2\pi, \vartheta_2) = \psi(\vartheta_1, \vartheta_2 + 2\pi) = \psi(\vartheta_1 + 2\pi, \vartheta_2 + 2\pi) \tag{14}$$

der Gleichung (2) erfüllen. Jede der Funktionen f_1 bzw. f_2 läßt sich in Anbetracht der Periodizitätseigenschaften der MATHIEU-Funktionen durch eine FOURIER-Reihe darstellen. Nach dem Additionstheorem der trigonometrischen Funktionen können aber die Glieder dieser Reihen folgendermaßen umgeordnet werden:

$$a_k \cos k\left(\frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2}\right) = a_k\left\{\cos\frac{k}{2}\vartheta_1 \cos\frac{k}{2}\vartheta_2 - \sin\frac{k}{2}\vartheta_1 \sin\frac{k}{2}\vartheta_2\right\}. \tag{15}$$

Die Reihenglieder und damit die Reihen sind also auch in ϑ_1 und ϑ_2 und nicht nur in φ_1 und φ_2 periodisch. Die Funktionen (13) sind demnach zulässige Lösungen von (2). Daß das auch alle zulässigen Lösungen sind, folgt aus der Vollständigkeit des Orthogonalsystems der trigonometrischen Funktionen, wenn man bedenkt, daß für $c \to 0$ (also mit abnehmender Kopplung der Rotatoren) die Funktionen (13) in trigonometrische übergehen und daß dabei keine orthogonalen Funktionen verlorengehen bzw. neu auftauchen können.

Die Eigenwerte η der MATHIEUschen Gleichung (10) hängen von dem Parameter q ab:

$$\eta = \chi_\sigma(q), \tag{16}$$

und zwar steht σ als Zeichen dafür, daß für jeden Eigenwert (gekennzeichnet durch die zugehörige MATHIEU-Funktion) eine besondere Funktion χ gilt. Die Energieterme des Rotatorpaares sind demnach:

$$E_{\sigma,\sigma'} = A^{-1}\left\{4\,\chi_\sigma\left(-\frac{3}{16}Ac\right) + 4\,\chi_{\sigma'}\left(-\frac{Ac}{16}\right)\right\}. \tag{17}$$

In Abb. 2 ist als Beispiel der tiefliegende Teil des Termspektrums für $c = 16/A$ dargestellt.

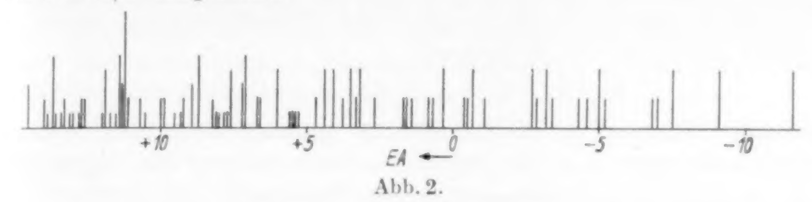


Abb. 2.

Die Bestimmung der Termspektren linearer Rotatorenketten mit $N > 2$ ist nur mit Störungsmethoden angenähert durchführbar. Zur Lösung dieser Aufgabe bieten sich verschiedene Möglichkeiten, die sich im wesentlichen durch die verschiedene Wahl der Eigenfunktionen nullter Näherung unterscheiden. Außer der Möglichkeit, Eigenfunktionen nullter Näherung aus Einrotatoreigenfunktionen zu konstruieren, besteht auch die Möglichkeit, die eben bestimmten Eigenfunktionen des gekoppelten Rotatorpaares zu dem Zweck zu verwenden. Will man von Einrotatoreigenfunktionen ausgehen, ist wieder zu entscheiden, ob man den freien ebenen Rotator oder den behinderten ebenen Rotator mit der Behinderungsenergie

$$-c\cos\vartheta \tag{18}$$

oder den beschränkten ebenen Rotator bevorzugen soll.

Die Eigenfunktionen des freien und des gehemmten Rotators sind bekannt[1]. Wegen der Eigenfunktionen des beschränkten ebenen Rotators vgl. eine gleichzeitig erscheinende Veröffentlichung[2].

Um den folgenden Gedankengang nicht unnötig zu komplizieren, sehen wir von der Entartung der Einrotatorterme ab, nehmen also an, daß das Einrotatorproblem, von dem wir ausgehen, die Folge

$$\left.\begin{matrix}\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \dots \\ E_1, E_2, E_3, E_4, \dots\end{matrix}\right\} \tag{19}$$

der Eigenfunktionen ψ_i mit den zugehörigen Energiewerten E_i besitzt. Eigenfunktionen nullter Näherung einer Rotatorenkette kann man multiplikativ aus den ψ_i aufbauen, so daß etwa

$$\psi = \psi_2(1)\,\psi_1(2)\,\psi_1(3)\,\psi_3(4)\,\psi_1(5)\,\psi_2(6)\dots \tag{20}$$

[1] A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien II. S. 38. E. Teller und K. Weigert, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Fachgr. II, Nr. 40. 1933.

[2] H. Hartmann, Künstliche Grenzbedingungen in der wellenmechanischen Störungsrechnung. Erscheint in Ann. Physik.

solch eine Funktion darstellt, wo die Zahlen in den Klammern für die Koordinaten der die Zahlen als Nummern (in der Kette) tragenden Rotatoren stehen. Zu der angegebenen Produktfunktion würde in nullter Näherung der Eigenwert

$$E = E_2 + E_1 + E_1 + E_3 + E_1 + E_2 + \cdots \quad (21)$$

gehören. Zum selben Eigenwert (21) gehören aber noch weitere Eigenfunktionen, die aus (20) durch Vertauschung der Argumente der Einzel-ψ entstehen, wie etwa die Funktion

$$\psi = \psi_1(1)\,\psi_2(2)\,\psi_1(3)\,\psi_3(4)\,\psi_1(5)\,\psi_2(6)\ldots \quad (22)$$

Bei einer Kette von N Rotatoren sind das $N!$ Funktionen, wenn alle ψ_i verschiedenen Index i tragen. Wenn jeweils N_i mit demselben Index i vorhanden sind, sind es insgesamt

$$\frac{N!}{\prod_{i=1}^{N} N_i!}$$

Eigenfunktionen nullter Näherung, die in nullter Näherung zu demselben Eigenwert gehören. Aus all diesen Funktionen werden Linearkombinationen gebildet und mit ihnen die Störungsrechnung mit der Wechselwirkungsenergie der Dipole als Störungsglied durchgeführt. Im allgemeinen werden dabei die hochentarteten Terme aufspalten, so daß sich bei großem N eine außerordentlich große Zahl von Einzeltermen ergibt.

Jeder der in den Linearkombinationen auftretenden Produkteigenfunktionen vom Typ (20) bzw. (22) entspricht ein „Satz" von Quantenzahlen, für die beiden angeschriebenen Funktionen lauten diese Sätze:

211312 . . .

121312 . . .

Würde die Störungsrechnung jeder Einzelproduktfunktion einen der bei der Aufspaltung entstehenden Terme zuordnen, so könnte man davon sprechen, daß in der Rotatorenkette, wenn sie sich in dem diesem Term zugehörigen Zustand befindet, die Einzelrotatoren sich in nullter Näherung in bestimmten, durch den entsprechenden Quantenzahlensatz angegebenen (Einrotator-) Zuständen befinden. Das ist aber, da im allgemeinen nur einer Linearkombination der Produktfunktionen ein Zustand entspricht, nicht möglich. Man darf also auch in nullter Näherung nicht davon sprechen, daß in einem gekoppelten Rotatorensystem sich ein bestimmter Einzelrotator in

einem bestimmten Quantenzustand befindet. Eine solche Vorstellung, die freilich sehr naheliegt, ist physikalisch sinnlos. Mit anderen Worten: Im gekoppelten Rotatorensystem kommen den Einzelrotatoren keine Quantenzustände zu, vielmehr besitzt nur das Gesamtsystem Zustände und Energieeigenwerte.

Es war oben nur gesagt worden, daß die in Anbetracht des besprochenen Austausches hochentarteten Terme im allgemeinen bei Einschaltung der Wechselwirkungen zwischen den Rotatoren aufspalten werden. Gerade über das Ausmaß der Aufspaltung läßt sich aber ohne die Durchführung der komplizierten Störungsrechnung etwas aussagen.

Wenn man nämlich zunächst einmal die hohen Terme der Rotatorenkette betrachtet, so ist leicht einzusehen, daß diesen Termen klassisch eine heftige Rotation der Einzelrotatoren entspricht. Bei starker Rotation der ganzen Kette werden sich aber die von den übrigen Rotatoren auf einen bestimmten Rotator wirkenden rotationsbehindernden Kräfte praktisch gegenseitig aufheben. Die Rotatoren rotieren also frei. Um die hohen Terme mit einem Störungsverfahren zu erhalten, wird man bei der Bildung der Produkteigenfunktionen deshalb zweckmäßig von den Eigenfunktionen des freien Einzelrotators ausgehen. Der Energieoperator der Kette wird dann praktisch gut durch eine Summe aus dem Energieoperator des freien Einzelrotators angenähert. Man erhält mit anderen Worten als Resultat, daß wegen praktisch verschwindender Störungsenergie die so gebildeten Eigenfunktionen nullter Näherung *nicht* aufspalten. Eine analoge Überlegung zeigt: Den tiefen Termen der Rotatorenkette entspricht klassisch ein Bewegungszustand der Einzelrotatoren, der für alle als Pendelschwingung in einem nahezu zeitunabhängigen rotationsbehindernden Feld (herrührend von den im Zeitmittel gerichteten benachbarten Rotatoren) zu beschreiben ist. Dieses Feld besitzt bei unserem Modellsystem die Kettenachse als Symmetrieachse. Um die tiefen Terme mit einem Störungsverfahren zu ermitteln, wird man hier also zur Bildung der Produktfunktionen nullter Näherung zweckmäßig von den Eigenfunktionen des gehemmten Rotators ausgehen. Durch geeignete Wahl der Hemmungskonstante kann man dann erreichen, daß der exakte Energieoperator praktisch mit einer Summe aus dem Energieoperator des gehemmten Rotators übereinstimmt. Die Störungsenergie verschwindet also wieder, und man erhält als Resultat, daß auch die tiefen Terme der Rotatorenkette *nicht*

aufspalten. Damit ist über den hohen und den tiefen Teil des Termspektrums der Rotatorenkette bekannt, daß in diesen Energiegebieten relativ wenige, dafür aber hochentartete Terme liegen.

Eine ähnliche Überlegung wie die eben angestellte über das Gebiet mittlerer Energien ergibt: Den mittleren Termen der Rotatorenkette entsprechen klassische Bewegungszustände, deren hervorstechende Eigenschaft ist, daß die Einzelrotatoren ganz verschiedenartige Bewegungen ausführen, je nachdem die benachbarten Rotatoren schon voll rotieren oder noch Pendelschwingungen ausführen oder teils rotieren und teils Pendelschwingungen ausführen. Die rotationsbehindernden Kräfte, die von der jeweiligen Umgebung auf einen Einzelrotator ausgeübt werden, sind erstens zeitabhängig und zweitens im gleichen Zeitpunkt für die verschiedenen Rotatoren verschieden. Jedenfalls läßt sich also nicht mehr für alle Rotatoren ein und dasselbe Einrotatorproblem finden, dessen Eigenfunktionen zur Bildung von Produktfunktionen nullter Näherung in solcher Weise genähert wäre, daß die Störungsenergie praktisch verschwindet. Als Folge davon ist zu erwarten, daß die Terme nullter Näherung, die im mittleren Energiegebiet liegen, stark aufgespalten werden. Im mittleren Energiegebiet weist also das Termspektrum der Rotatorenkette eine dichte Folge gering entarteter Einzelterme auf (Abb. 3). Diese Folge kann man in Analogie zu den Termschemen der Kristalle als **Band** bezeichnen.

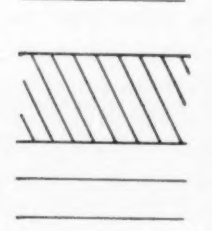


Abb. 3.

Das Auftreten eines solchen Bandes ist offensichtlich für die Tatsache verantwortlich zu machen, daß Gesamtheiten von Gruppen gekoppelter Rotatoren in der Kurve der spezifischen Wärme die als Rotationsumwandlungen bezeichneten Anomalitäten aufweisen.

2. Statistik der Gesamtheiten von Rotatorengruppen.

Nachdem jetzt das Termspektrum einer Modellrotatorengruppe bekannt ist, kann untersucht werden, welche thermodynamischen Eigenschaften Gesamtheiten aus mehreren solcher Gruppen besitzen und wie sich insbesondere die stabile Hysterese erklären läßt.

Den Beweis dafür, daß sich tatsächlich Anomalitäten im Energieinhalt ergeben, wenn man die Zustandssumme für ein Termspektrum des in der Abb. 3 angedeuteten Types bildet, übergehen wir der Kürze

halber. Er läßt sich an Hand solcher Modelltermschemen leicht erbringen. Dafür wenden wir uns sofort der Frage der Hysterese zu.

Der jeweilige statistische Makrozustand (im Sinne der klassischen Quantenstatistik) der in Rede stehenden Gesamtheit kann dadurch beschrieben werden, daß angegeben wird, wieviel Bildpunkte sich auf den einzelnen Termen des Spektrums befinden. Jedem Bildpunkt entspricht dabei eine Rotatorengruppe (für den Fall des in 1 behandelten Modells also einer Rotatorenkette). Die Bildpunkte sind über das Termspektrum so verteilt, daß die Besetzungszahlen für ein charakteristisches Energiegebiet ein Maximum ergeben und nach hohen und tiefen Energien hin abfallen.

Das charakteristische Gebiet verlagert sich mit steigender Temperatur zu höheren Energien. Das Energiegebiet um die charakteristische Energie, in dem die überwiegende Mehrzahl der Bildpunkte liegt, hat eine Breite von der Größenordnung kT. Es ist also, wenn die Kettenlänge N groß ist (etwa gleich der Loschmidtschen Zahl), sehr schmal im Verhältnis etwa zu dem Abstand des „Bandes" vom tiefsten Term des Spektrums. (Diese Differenz läßt sich ja aus der Lage experimentell beobachteter Umwandlungstemperaturen als von der Größenordnung RT abschätzen, wenn man die Rotatorengruppen mit Kristalliten identifiziert.)

Innerhalb des charakteristischen Gebietes wechseln die Bildpunkte häufig von einem Termwert zum anderen, jedoch in solcher Weise, daß die Verteilung, abgesehen von statistischen Schwankungen, stationär bleibt. Bei Schwankungen, die die Größenordnung kT haben, werden die Bildpunkte aus diesem Grunde das charakteristische Energiegebiet kaum verlassen.

Führt man einer solchen Gesamtheit Energie zu, so wird sich das charakteristische Energiegebiet nach oben verlagern. Die Mehrzahl der Bildpunkte wird also zu höheren Termwerten übergehen. Wenn nun bei vielen Rotationsumwandlungen eine absolut stabile Hysterese zu beobachten ist, so läßt sich das statistisch nur so verstehen, daß die Bildpunkte, wenn sie in das für die Umwandlung charakteristische Energieband eintreten, nicht sämtliche in dem betreffenden charakteristischen Energiegebiet liegenden Terme besetzen können, sondern daß ihnen nur eine Auswahl von Termen zur Besetzung zur Verfügung steht. Diese Auswahl A_1 muß eine andere sein als die Auswahl A_2, die den Bildpunkten zur Besetzung zur Verfügung steht, wenn sie von hohen Termen her in das Energieband eindringen.

Eine andere Erklärung der Hysterese ist wohl nicht möglich. Es müssen aber, und das scheint uns das wesentliche Ergebnis dieser Gedankengänge zu sein, vor allem Übergangsverbote zwischen den Termserien A_1 und A_2 angenommen werden, wenn die Stabilität der Hystereseschleife verständlich sein soll. Und zwar muß sowohl die Wahrscheinlichkeit spontaner Übergänge wie die von Übergängen, die durch die Gitterschwingungen induziert werden könnten, verschwinden. Außerdem müssen, damit an den beiden Enden der Hystereseschleife weitere Energiezufuhr bzw. -abgabe möglich ist, die Verhältnisse am oberen bzw. unteren Ende des Energiebandes so sein, wie es schematisch in Abb. 4 dargestellt ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit für die Übergänge 1—2′ und 1—2″ brauchen nur überhaupt verschieden zu sein, damit Hysterese eintritt. Die Breite der Hystereseschleife wird dagegen von dem Unterschied der beiden Wahrscheinlichkeiten abhängen.

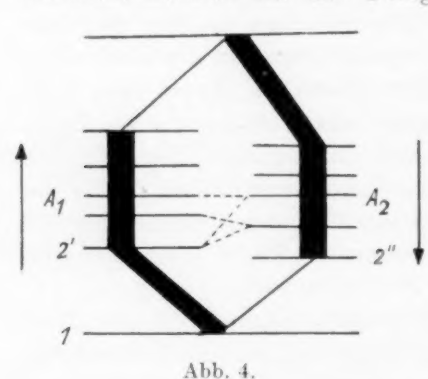


Abb. 4.

Auf die Frage nach der Ursache solcher Übergangsverbote bzw. verschiedener Übergangswahrscheinlichkeiten läßt sich natürlich keine befriedigende Antwort geben. Einen Hinweis auf eine mögliche Ursache gibt die Tatsache, daß offensichtlich die Ausbildung zweier nicht kombinierender Termsysteme auf das Bandgebiet beschränkt ist. Zu einem hochentarteten Term des hohen oder niedrigen Energiegebietes gehören gleichzeitig Eigenfunktionen verschiedenen Symmetriecharakters. Ein solches Zusammenfallen von Termen verschiedenen Symmetriecharakters wird im Band, wegen der Aufhebung der Entartungen, wenn überhaupt, nur selten vorkommen. Das deutet darauf hin, daß eventuell die Nichtinterkombination der zwei Termfolgen A_1 und A_2 durch verschiedene Symmetrieeigenschaften der Terme der beiden Folgen zu erklären wäre.

3. Rotatorengruppen und Schäfersche Bezirke.

Schließlich müssen wir noch die Frage erörtern, welche realen Gebilde den Rotatorengruppen zuzuordnen sind. Offensichtlich sind das solche Kristallgebiete, die mit ihrer Umgebung nicht in Rotations-

kopplung stehen, und als solche Bezirke können nur Kristallite angesehen werden, die durch Unordnungs- oder Bruchzonen von der Umgebung gesondert sind. Insbesondere sind die SCHÄFERschen Bezirke nicht mit unseren Rotatorengruppen zu identifizieren. Die „Bezirke" der SCHÄFERschen Theorie sind eine aus dem halbklassischen SCHÄFERschen Modell sich ergebende Vorstellung, die den Verhältnissen nicht gut entspricht, da, wie in 1 gezeigt, Rotatorengruppen, die mit ihrer Umgebung noch in Rotationskopplung stehen (und SCHÄFER identifiziert die Bezirke nicht mit Kristalliten), keine Quantenzahlensätze und damit individuelle Rotationszustände zugeordnet werden können. Wenn man aber die SCHÄFERsche Vorstellung, daß ein Kristallit, der sich bei einer Temperatur T auf dem aufsteigenden Ast der Hystereseschleife befindet, anders aus „Bezirken" zusammengesetzt ist als derselbe Kristallit bei der nämlichen Temperatur auf dem absteigenden Ast, so interpretiert,, daß der dem Kristallit entsprechende Bildpunkt in beiden Fällen auf verschiedenen Termen sich befindet, dann stimmt die hier geäußerte Ansicht mit der SCHÄFERschen überein. Der Unterschied ist nur, daß bei der halbklassischen Theorie die bezüglichen Beständigkeiten zweier verschiedener Zustände bei derselben Temperatur bei genauerem Zusehen unverständlich bleiben. Die Stabilität der Hysterese kann, wenn man sie überhaupt auf dem Boden der SCHÄFERschen Theorie verstehen will, nur als typischer Quanteneffekt aufgefaßt werden.

Für ihre Hilfe bei der numerischen Berechnung des Termspektrums Abb. 2 habe ich meiner Frau bestens zu danken.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie.

Das Trennrohr.

IV. Darstellung der Isotope ^{84}Kr und ^{86}Kr.

Von

K. Clusius und **G. Dickel.**

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 19. 9. 42.)

Elemente, die mehr als 2 Isotope enthalten, lassen sich dadurch in ihre Komponenten zerlegen, daß man

1. aus dem natürlichen Gemisch zuerst ein binäres Gemenge abspaltet, auf das man dann bekannte Zerlegungsprinzipien anwendet. Hierfür sind die Randkomponenten besonders geeignet, falls sie zu den häufigen Isotopen gehören;

2. die Mittelkomponenten zunächst anreichert, indem man laufend von beiden Rändern her die leichten und schweren Isotope wegnimmt.

Wir haben wesentlich nach dem ersten Verfahren in der schon früher benutzten 27 m langen Trennrohranlage 10 *l* Krypton in 28 Monaten unter Aufwendung von 32000 kWh verarbeitet und 850 cm³ ^{86}Kr und 500 cm³ ^{84}Kr aus dem natürlichen Elementgemisch erhalten:

normales Krypton: 0'35% ^{78}Kr; 2'01% ^{80}Kr; 11'52% ^{82}Kr; 11'52% ^{83}Kr; 57'13% ^{84}Kr; 17'47% ^{86}Kr;

Trennrohrkrypton: 850 cm³ ^{86}Kr mit 0,5% ^{84}Kr;
500 cm³ ^{84}Kr mit 1 % ^{86}Kr und 0'7$_5$% ^{83}Kr.

Die Betriebsüberwachung der Trennung wurde durch Gasdichteanalysen, die Kontrolle der Reinheit mit einem Parabel-Massenspektrographen ausgeführt. Die letztere Aufgabe hatten freundlichst die Herren Herzog und Bönisch in Wien übernommen.

Unter Hinzuziehung der Trennrohrtheorie ergibt sich aus unseren Versuchen eine experimentelle Thermodiffusionskonstante bei 450° abs. für ^{86}Kr gegen ^{84}Kr von

$$\alpha_{\text{exp.}} = 3{'}4 \cdot 10^{-3};$$

unter Berücksichtigung der Abweichung des Trennrohrs von der Idealität wird

$$\alpha_{\text{korr.}} \approx 4{'}7 \cdot 10^{-3}.$$

Diese Werte entsprechen einem Reduktionsfaktor R_T auf idealstarre Kugeln von

$$R_{T\,\text{exp.}} = 0{'}32; \quad R_{T\,\text{korr.}} = 0{'}45.$$

Die Theorie liefert

a) aus der Selbstdiffusion $R_T = 0{'}78$,

b) nach dem Abstoßungsgesetz aus der Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit $R_T = 0{'}34$,

c) aus der kritischen Temperatur mit dem korrigierten $\nu = 9$, $\nu' = 5$-Modell von Jones $R_T = 0{'}24$.

Die Theorie des Trennrohrs liefert die richtige Konzentrationsverteilung zweier Isotope in der Vertikalrichtung, wie am $^{86}Kr-^{84}Kr$ gezeigt wird. Vorhandene Abweichungen werden ebenso wie die früher am Chlorwasserstoff beobachteten Unstimmigkeiten durch ungenügende Einstellung des Endzustandes erklärt.

Einleitung.

In früheren Arbeiten haben wir die grammweise Gewinnung der reinen Isotope ^{35}Cl, ^{37}Cl, ^{20}Ne und ^{22}Ne im Trennrohr beschrieben[1]). Dabei handelt es sich um binäre Isotopengemische, wenn man von dem seltenen ^{21}Ne absieht, das bei den Versuchen nicht merklich in Erscheinung treten konnte. Viele natürliche Elemente bestehen jedoch aus mehr als 2 Isotopen und lassen sich keineswegs so einfach wie Chlor oder Neon aufspalten. Man darf aber vor der Trennung komplizierterer Gemische nicht zurückschrecken, wenn man das spröde Problem der Isotopentrennung grundsätzlich fördern will. Außerdem müssen die dabei zu erwartenden Erfahrungen noch andersartigen Aufgaben, z. B. der technisch wichtigen Verarbeitung von organischen Substanzgemischen mit nahe beieinanderliegenden Siedepunkten, zugute kommen.

Als wir die Elemente mit mehr als 2 Isotopen durchmusterten, fiel unsere Wahl bald auf das Krypton. Der reine Chemiker mag es bedauern, daß wieder eines der in chemischer Hinsicht so uninteressanten Edelgase untersucht wurde. Für uns mußten aber noch andere als rein chemische Gesichtspunkte maßgebend sein. Die geplante Untersuchung sollte auch einen experimentellen Beitrag zu der Frage nach der Größe der Thermodiffusionskonstanten liefern. Ihre Berechnung ist eine verwickelte Aufgabe und hat im Augenblick allein bei den Edelgasen mit einiger Aussicht auf Erfolg angegriffen werden können. Es ist daher keineswegs überflüssig, sondern vielmehr höchst wünschenswert, über die Thermodiffusionsverhältnisse gerade bei diesen Elementen näheren Aufschluß zu gewinnen.

Krypton besteht aus 6 Komponenten mit folgender Häufigkeitsverteilung:

$$0{\cdot}35\,\%\ ^{78}Kr;\quad 2{\cdot}01\,\%\ ^{80}Kr;\quad 11{\cdot}52\,\%\ ^{82}Kr;\quad 11{\cdot}52\,\%\ ^{83}Kr;$$
$$57{\cdot}13\,\%\ ^{84}Kr;\quad 17{\cdot}47\,\%\ ^{86}Kr.$$

Es ist günstig, daß die beiden schwersten Isotope etwa drei Viertel der Gesamtmenge ausmachen und um 2 Masseneinheiten auseinander liegen. Das Randisotop ^{86}Kr sollte verhältnismäßig leicht abzu-

[1]) K. Clusius und G. Dickel, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 451; **48** (1940) 50.

spalten sein, zumal es mit über 17% in ausreichender Menge vorkommt. Viel schwieriger ist dagegen die Isolierung des Hauptisotops ^{84}Kr, obwohl es glücklicherweise schon zu über 57% anfänglich vorhanden ist. Der naheliegende Gedanke, auf der schweren Seite so lange reines ^{86}Kr unter dauernder Einstellung des Trennrohrgleichgewichts abzuscheiden, bis es dem Ausgangsgas völlig entzogen ist, worauf die Trennung von ^{84}Kr erfolgen müßte, erweist sich bei genauerer Überlegung als undurchführbar. Denn der Transport eines Isotops der Konzentration γ ist bei kleinen Konzentrationen γ proportional. Mit sinkender Konzentration werden also die zur Gleichgewichtseinstellung nötigen Zeiten immer größer. Im vorliegenden Falle würde es schätzungsweise einige Jahrzehnte dauern, um in der benutzten Trennanlage aus 10 l Krypton erst alles ^{86}Kr und dann reines ^{84}Kr abzuscheiden! Man darf also die Einstellung des Gleichgewichts gar nicht abwarten und muß anders vorgehen. Dafür gibt es prinzipiell zwei Wege:

1. Man spaltet aus dem natürlichen Gemenge zuerst ein binäres Gemisch ab, auf das man dann die bekannten Zerlegungsprinzipien anwendet. Für diese Arbeitsweise sind die Randkomponenten besonders geeignet, falls sie zu den häufigen Isotopen gehören, wie es bei den schweren *Kr*-Isotopen der Fall ist. Es käme danach beim ersten Schritt die Isolierung eines Gemisches von ^{84}Kr—^{86}Kr in Frage, das möglichst kein ^{83}Kr enthält.

2. Will man dagegen allgemein die Mittelkomponenten anreichern, so trennt man am besten gleichzeitig von beiden Rändern her die leichteren und schwereren Isotopen ab, wobei das Ausgangsgemisch an passender Stelle der Trennanlage zugeführt werden muß.

Wir haben im wesentlichen auf dem unter 1 beschriebenen Wege aus 10 l Krypton 850 cm³ ^{86}Kr und 500 cm³ ^{84}Kr in hoher Reinheit isolieren können[1]).

Theoretische Vorbemerkungen.

1. Aus äußeren Gründen mußten wir uns mit derselben Anlage begnügen, die schon zur Trennung der Chlor- und Neonisotope gedient hatte. Die neue Aufgabe war jedoch schwieriger. Der relative Massen-

[1]) Über vorläufige Mitteilungen siehe K. Clusius und G. Dickel, Naturwiss. **28** (1940) 711; **29** (1941) 560.

unterschied ist zwischen ^{83}Kr und ^{84}Kr fast 5mal kleiner als zwischen $H^{35}Cl$ und $H^{37}Cl$ bzw. 8mal kleiner als zwischen ^{20}Ne und ^{22}Ne. Wir mußten uns daher über die optimalen Versuchsbedingungen klar werden und diese möglichst genau einhalten, wenn der Enderfolg nicht ausbleiben sollte. Für diese Überlegungen folgen wir der Darstellung von JENSEN, der die von verschiedenen Autoren herrührenden Ansätze zusammengestellt und in eine für den praktischen Gebrauch handliche Form gebracht hat[1]).

2. Die Drahttemperatur wurde so hoch gewählt, wie es die Festigkeit des Platinmaterials nur irgend zuließ. Wir konnten allerdings über 700° bis 750° C im Dauerbetrieb nicht hinausgehen, da sonst irreversible Verlängerungen auftraten. Der optimale Gasdruck für die größte Trennschärfe läßt sich dann nach WALDMANN-JENSEN aus der Beziehung berechnen:

$$R_0 = 5{\cdot}57 \sqrt[3]{\ln\frac{R_r}{r}\cdot\frac{\ln\frac{R_r}{r}-1}{\ln\frac{R_r}{r}-1{\cdot}88}\cdot\frac{\eta D T}{g\varrho\Delta T}}. \qquad (1)$$

Hierbei bedeuten R_0 den „charakteristischen Rohrradius", R_r den tatsächlichen Rohrradius, r den Drahtradius, g die Erdbeschleunigung, ϱ die mittlere Gasdichte, η die mittlere Zähigkeit, D den Koeffizienten der Selbstdiffusion, T die mittlere Gastemperatur und ΔT die Temperaturdifferenz zwischen heißer und kalter Wand. In diese Beziehung führen wir den Druck p, die Gaskonstante R und das Molgewicht M mit dem Gasgesetz

$$p = \frac{\varrho R T}{M}$$

ein und ersetzen den Selbstdiffusionskoeffizienten durch den Ausdruck

$$D = f\frac{\eta}{\varrho}. \qquad (2)$$

Dann ergibt sich

$$p = \frac{\eta R T}{M}\sqrt{\left(\frac{5{\cdot}57}{R_0}\right)^3 \frac{f T}{g\Delta T}\ln\frac{R_r}{r}\,\frac{\ln\frac{R_r}{r}-1}{\ln\frac{R_r}{r}-1{\cdot}88}}. \qquad (3)$$

Von besonderer Bedeutung ist die zu dem charakteristischen Radius R_0 gehörende „charakteristische Länge l", die die Länge des

[1]) H. JENSEN, Angew. Ch. **54** (1941) 405; siehe auch H. JENSEN und L. WALDMANN, Naturwiss. **29** (1941) 467.

Trennrohrstückes angibt, an dessen Enden das relative Konzentrationsverhältnis zweier Isotope um das e-fache geändert ist:

$$l = \ln \frac{R_r}{r} \frac{\ln \frac{R_r}{r} - 1{\cdot}88}{\ln \frac{R_r}{r} - 2} \cdot \frac{0{\cdot}373\, R_0 T}{\alpha \Delta T} \left[\left(\frac{R_r}{R_0} \right)^4 + 2 \left(\frac{R_0}{R_r} \right)^2 \right]. \tag{4}$$

In dieser Beziehung bedeutet α die Thermodiffusionskonstante, die bei bekannter charakteristischer Länge, die sich experimentell bestimmen läßt, aus (4) berechnet werden kann.

3. Für die praktische Anwendung sind die Versuchsbedingungen von Interesse, bei denen l ein Minimum wird, da die Anordnung dann ein Maximum an Trennschärfe aufweist. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden.

1. Trennung bei vorgewähltem Druck. Man muß beachten, daß durch die Beziehung (3) der Gasdruck mit R_0 verknüpft wird. Die kürzeste charakteristische Länge ergibt sich daher, falls man bei einem bestimmten Gasdruck arbeiten will, aus (4), wenn man R_0 konstant hält und l nach R_r differenziert. Dann findet man als Minimumbedingung $R_r = R_0$. Diese Betrachtung muß man benutzen, wenn eine Trennanlage neu gebaut werden soll, da man dann über den Rohrradius R_r noch verfügen kann.

2. Trennung bei vorgegebenem Radius R_r. Meist wird man aber mit einer vorhandenen Anlage arbeiten müssen, wie es auch bei uns der Fall war. Dann ist R_r vorgegeben, und man muß in (4) l nach R_0 differenzieren, worauf man als Minimumbedingung $R_r = \sqrt[6]{2}\, R_0 = 1{\cdot}12\, R_0$ erhält, verschieden von Fall 1 [1].

4. Eine besondere Schwierigkeit für die Anwendung der Gleichung (3) rührt daher, daß sie exakt nur für kleine Temperaturdifferenzen gilt. Bei großen Temperaturdifferenzen, wie wir sie anwendeten, darf nicht die arithmetische Mitteltemperatur zwischen heißer und kalter Wand und ein entsprechendes Mittel für die Zähigkeit eingesetzt werden, sondern es sind wegen der annähernd logarithmischen Temperaturverteilung im Rohr niedrigere Werte zu wählen. Die Frage dieser Mittlung soll in einer späteren Arbeit ausführlich behandelt werden; für unseren Zweck genügt es, einer Faustregel zu folgen, nach der man die Übereinstimmung zwischen Theorie

[1]) Siehe dazu auch L. Waldmann, Z. Physik **114** (1939) 71.

und Experiment herstellen kann, wenn die arithmetische Mitteltemperatur um etwa 30% erniedrigt und die Zähigkeit für diese korrigierte Temperatur eingesetzt wird. Eine genauere Mittlung ist gerade beim Krypton von bedingtem Wert, da die Zähigkeit nur zwischen 0° und 100° C bekannt ist und die Thermodiffusionskonstante gerade für dieses Edelgas in dem benützten Temperaturbereich noch außerordentlich temperaturabhängig ist. Dazu kommt, daß tägliche Schwankungen der Netzspannung von durchschnittlich 5% entsprechende Änderungen der Drahttemperatur zur Folge haben, die eine genaue Festlegung der Mitteltemperatur ohnehin nicht gestatten. Nach dieser Überlegung haben wir $\overline{T} = 450°$ zwischen 1000° abs. für den Draht und 300° abs. für die Wand gewählt.

5. Die Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit des Kryptons kann man zwischen 0° und 100° C entweder nach SUTHERLAND durch die Beziehung

$$\eta = 2{\cdot}33 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T}{273}\right)^{3/2} \frac{461}{188 + T} \tag{5a}$$

oder mit der Potenzfunktion

$$\eta = 2{\cdot}33 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T}{273}\right)^{0{\cdot}86} \tag{5b}$$

darstellen[1]). Beide Gleichungen liefern bei der Extrapolation bis 450° abs. auf 0·5% übereinstimmende Werte.

6. Den Proportionalitätsfaktor f in Gleichung (2) haben GROTH und HARTECK bei Zimmertemperatur zu 1·30 ermittelt[2]). Mangels anderer Daten benützen wir diesen Wert auch bei 450° abs., zumal für ihn nur eine geringe Temperaturabhängigkeit zu erwarten ist und er das Ergebnis nur unter der Wurzel beeinflußt.

7. Wir verwenden demnach die Daten

$\eta = 3{\cdot}55 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{g\ cm^{-1}\ sec^{-1}}$,
$T = 450°$ abs.,
$\Delta T = 700°$,
$R = 82{\cdot}04\ \mathrm{cm^3}$ Atm./Mol,
$M = 83{\cdot}82$ g/Mol,
$R_0 = 0{\cdot}37_5$ cm,
$R_r = 0{\cdot}42$ cm,
$r = 0{\cdot}02$ cm, $g = 981\ \mathrm{cm\ sec^{-2}}$, $f = 1{\cdot}30$.

---

[1]) MÜLLER-POUILLETS Lehrbuch der Physik, Bd. III, 2. Teil, Braunschweig 1925, S. 418; H. JEANS, Dynamische Theorie der Gase, Braunschweig 1926, S. 362.

[2]) W. GROTH und P. HARTECK, Z. Elektrochem. **47** (1941) 167.

Setzt man diese Werte in Gleichung (3) ein, so erhält man für den optimalen Druck $p_0 = 0{\cdot}62$ Atm.

Aus diesem Ergebnis ersieht man, daß in der Münchner Anlage für die *Kr*-Trennung ein Spielraum von 0·62 bis 0·95 Atm. (Münchner Barometerstand) zur Verfügung stand, was aus verschiedenen Gründen vorteilhaft war. Bei höheren Drucken steigt nämlich der Transport quadratisch mit dem Druck an, während die Trennschärfe in derselben Weise abnimmt. Daraus ergeben sich im Hinblick auf die beschränkte verfügbare Kryptonmenge sofort die besten Versuchsbedingungen. Man arbeitet bei relativ hohem Druck, solange die Ausgangskonzentration des anzureichernden Isotops noch groß genug ist. Diese sinkt infolge der laufenden Abtrennung des Isotops, wodurch sich die in der Anlage überhaupt erreichbare Trennung vermindern würde. Dieser Effekt wird aber bei geeigneter Wahl der Dimensionen des Vorratsgefäßes kompensiert durch die Steigerung der Trennschärfe infolge der mit der Entnahme des gewünschten Isotops verbundenen Drucksenkung, so daß die anfänglich erreichbare Endkonzentration annähernd aufrechterhalten bleibt. Legt man schließlich auf die Reindarstellung eines Isotops Wert, so wird man möglichst beim optimalen Druck arbeiten.

8. Die voranstehende Rechnung bezieht sich, wie oben erwähnt, auf die 27 m lange Anlage von 0·42 cm Radius. Die Verwendung des 9-m-Rohres mit 0·64 cm Radius war zwecklos, da der optimale Arbeitsdruck bei nur 0·27 Atm. gelegen hätte. Da auch eine Zusammenschaltung mit den engeren Rohren nicht in Frage kam, wurde von einer Verwendung des 9-m-Rohres ganz abgesehen.

Analysenverfahren.

1. Der Fortgang der Trennung wurde wieder durch exakte Messung der Gasdichte mit der Schwebewaage verfolgt. Es wurden an den gemessenen Werten Korrekturen für die Verlagerung des Schwerpunkts der Auftriebskugel durch den Gasdruck und für die Abweichung vom idealen Gaszustand angebracht. Beide Korrekturen machen zusammen $-0{\cdot}1\%$ am beobachteten Wert aus. Als Vergleichsgas diente trockene, kohlendioxydfreie Luft.

Die Anwesenheit von Verunreinigungen, die an den Trennrohrenden bevorzugt auftreten, wurde wie früher durch Endtrennrohre vermieden. Unser Ausgangsgas enthielt etwa 1% Xenon neben Spuren von Argon und Luft. Das Xenon wurde auf der schweren Seite durch ein 3 m langes Endtrennrohr und die leichten Beimengungen durch ein solches von 1 m Länge auf der leichten Seite beseitigt.

Während beim binären Gemisch die Zusammensetzung aus der Gasdichte eindeutig hervorgeht, ist dies schon beim ternären nicht mehr der Fall. Prinzipiell besteht allerdings die Möglichkeit, bei bekannten Volumenverhältnissen einer Trennrohranlage sogar für ein so kompliziertes Gemisch wie das Krypton die Zusammensetzung des Endproduktes und des Vorrates allein aus Gasdichtewerten für den Fall abzuleiten, daß der Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Wegen der außerordentlichen Einstellzeiten, die man dann abwarten müßte, ist aber dieses Verfahren praktisch wertlos. Derartige Messungen können nur das Ziel haben, die Richtigkeit der Ansätze für die Thermodiffusion in polynären Gemengen nachzuprüfen, die im allgemeinen Fall schon für das 3-Komponenten-System sehr verwickelt sind und sich nur für isotope Gemenge vereinfachen[1]). Trotzdem konnten wir den Fortgang der Trennung unter Berücksichtigung folgender Gesichtspunkte gut überwachen:

1. Für die Randkomponenten, wie z. B. ^{86}Kr, genügt stets die Gasdichtemessung, da das polynäre System bei geeigneten Betriebsbedingungen hier zum binären und schließlich zum unären zusammenschrumpft.

2. Die Reinheit einer Mittelkomponente, bei uns ^{84}Kr, kann daran erkannt werden, daß die Gasdichte längs eines Trennrohrabschnittes ausreichender Länge sich nicht mehr im Laufe der Zeit merklich ändert. Als ausreichend kann ein Abschnitt angesehen werden, der größenordnungsmäßig die charakteristische Rohrlänge hat.

2. So zweckmäßig und fruchtbar die Anwendung dieser beiden Prinzipien für die Überwachung der Isolierung von ^{86}Kr und ^{84}Kr gewesen ist, so wünschenswert war doch ein augenscheinlicher und objektiver Beweis der gelungenen Trennung. Diese schwierige Aufgabe haben die Herren Dr. Herzog und Dr. Bönisch in Wien mit einem nach der Parabelmethode arbeitenden Massenspektrographen übernommen. Wir sandten ihnen von Zeit zu Zeit Proben, deren genaue Analyse uns wichtig erschien. Die photographisch festgehaltenen Spektrogramme wurden photometriert. Für die uneigennützige langwierige Mitarbeit und die freundliche Erlaubnis zur Veröffentlichung der ausgewerteten Spektrogramme sind wir den Wiener Herren

[1]) H. Hellund, Physic. Rev. **57** (1940) 328.

zu größtem Dank verpflichtet. Ohne ihre Mitwirkung hätten unsere Ergebnisse für den Außenstehenden viel an unmittelbarer Beweiskraft eingebüßt.

Trennrohrversuche und Ergebnisse.

1. Anreicherungen schwerer bzw. leichter Kryptonisotope sind bisher nur von GROTH und HARTECK ausgeführt worden[1]). Sie benutzten das Trennrohr, um Ausgangsmaterial für Selbstdiffusionsversuche an diesem Edelgas zu gewinnen. Dabei wurde eine maximale Verschiebung um 1·74 Atomgewichtseinheiten erzielt, wie sich aus Messungen der Wärmeleitfähigkeit ergab. Eine eigentliche Reindarstellung des Isotops war dafür nicht nötig und wurde daher auch nicht angestrebt.

2. Wir begannen unsere Versuche am 26. März 1940 und beendeten sie am 31. Juli 1942. In diesen 28 Monaten betrug der Energieverbrauch 32000 kWh; 1000 m^3 Kühlwasser mußten aufgewendet werden, das mit einer Anfangstemperatur von 12° C eintrat und mit 35° bis 45° C wegließ. Die Apparatur arbeitete ohne Aufsicht praktisch störungsfrei. Einmal wurde der Strom auf 3 bis 4 Tage unterbrochen, und das andere Mal mußte er stundenweise abgestellt werden, weil das Kühlwasser ausfiel. Die Rückdiffusion der Gase wurde dabei durch Schließen der Verbindungshähne zwischen den einzelnen Trennrohren eingeschränkt. Eine dritte Unterbrechung trat durch einen undichten Hahn ein; glücklicherweise lag der Defekt in der Nähe des leichten Endes, und die Trennrohreigenschaften verhinderten nicht nur einen Verlust an Isotopen, sondern sogar die Mischung des Kryptons mit der eingedrungenen Luft. Diese wurde größtenteils unmittelbar weggepumpt; soweit sie der Übergangszone zum Krypton angehörte, trennten wir sie in einer Rektifikationssäule ab. Die Entnahme von Gasproben usw. geschah meistens durch Kondensation mit flüssigem Stickstoff, in dem Krypton nur noch einen Druck von ~ 1 mm Hg hat; auf der leichten Seite gelegentlich auch mit flüssigem Wasserstoff, da sonst wegen der dort angereicherten Luft- und Argonspuren eine vollständige Kondensation unmöglich war.

3. Insgesamt wurden fünf Versuchsreihen durchgeführt, von denen die beiden ersten die Darstellung von ^{86}Kr und eine Voranreicherung von ^{84}Kr, die drei letzten die Gewinnung von ^{84}Kr anstrebten. Dabei konnte schließlich nochmals eine erhebliche Menge ^{86}Kr

[1]) W. GROTH und P. HARTECK, loc. cit.

gewonnen werden. Übersichtlich läßt sich der Verlauf der Trennungen an Hand von Abb. 1 verfolgen, bei der als Abszisse die Zeit und als Ordinate das beobachtete durchschnittliche chemische Atomgewicht gewählt sind. In dieser Skala sind die Massenzahl von ^{84}Kr um den Packungsanteil von $-7{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$, die von ^{86}Kr um $-7{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$ und

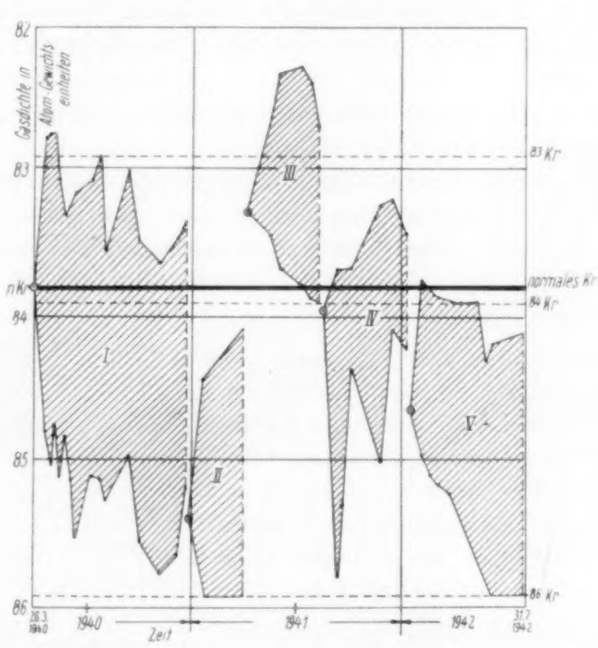


Abb. 1. Übersicht über die bei den einzelnen Versuchsreihen erreichte Aufspaltung des normalen Kryptons in Isotopengemische höheren bzw. niederen Atomgewichts. Die Kreise mit Punkt geben die Ausgangskonzentration für die einzelnen Versuchsreihen an; als Abszisse ist die Zeit aufgetragen.

beide um den Umrechnungsfaktor $1{\cdot}000275$ vom chemischen auf physikalisches Atomgewicht zu korrigieren:

$$\text{Chem. Atomgewicht: } {}^{84}Kr = 84\,(1 - 0{\cdot}00073 - 0{\cdot}000275) = 83{\cdot}916,$$

$$\text{,,} \qquad \text{,,} \qquad {}^{86}Kr = 86\,(1 - 0{\cdot}00071 - 0{\cdot}000275) = 85{\cdot}916.$$

Die Lage dieser Atomgewichte und die von ^{83}Kr ist in Abb. 1 durch gestrichelte Horizontale und entsprechende Beschriftung der rechten Ordinate angegeben. Die Zusammensetzung des normalen Kryptons ist durch eine stärker ausgezogene Horizontale verzeichnet, so daß man sich auf den ersten Blick überzeugen kann, ob bei der

Trennung gegenüber der normalen Zusammensetzung eine Anreicherung der leichten oder schweren Komponenten stattgefunden hat. Für gewöhnliches Krypton haben wir das massenspektrographische Atomgewicht 83·82 gewählt und nicht den Wert der internationalen Tabelle, 83·7, der aus Gasdichtemessungen abgeleitet ist. Letzterer ist sicher zu niedrig, und keiner der mit diesen Messungen beschäftigten Forscher dürfte bisher wirklich reines Krypton in Händen gehabt haben.

4. Auf Abb. 2 sind schließlich die Massenspektrogramme von Herzog und Bönisch wiedergegeben. Die Aufnahme 1 ist mit normalem Krypton gemacht, und die Intensitätsverteilung entspricht schon bei oberflächlicher Betrachtung dem, was nach der Häufigkeit der Isotopen (siehe S. 349) zu erwarten ist. Die Aufnahmen 2 bis 5 sind mit Trennrohrkrypton gemacht worden; auf sie wird im folgenden noch zurückzukommen sein.

5. Versuchsreihe I. Es wurde bei 0·79 bis 0·94 Atm. gearbeitet. Der Gasvorrat von 2 l Inhalt befand sich am leichten Ende und wurde von Zeit zu Zeit durch normales Krypton ersetzt, um eine möglichst hohe Ausgangskonzentration an ^{86}Kr aufrechtzuerhalten. In den späteren Stadien dieser Versuchsreihe laufen die Zusammensetzungen am leichten und schweren Ende deutlich im gleichen Sinne. Es wurden alle 2 bis 3 Wochen am schweren Ende je 150 bis 200 cm³ Gas entnommen, deren durchschnittliches Atomgewicht etwa 85·4 Einheiten betrug. Eine der Proben vom Atomgewicht 85·45 wurde massenspektroskopisch untersucht (Abb. 2, Aufnahme 2); wie erwartet, war das Intensitätsverhältnis von ^{84}Kr zu ^{86}Kr gegenüber normalem Krypton (Abb. 2, Aufnahme 1) umgekehrt, und die leichten Isotopen fehlten bis auf Spuren von ^{83}Kr. Die Photometrierung ergab die Zusammensetzung 0·2% ^{83}Kr, (22 ± 2)% ^{84}Kr, (78 ± 2)% ^{86}Kr; daraus folgt das Atomgewicht 85·47 in bester Übereinstimmung mit der Schwebewaage. Auf der schweren Seite wurden insgesamt 1200 cm³ gesammelt und als Ausgangsmaterial für Versuchsreihe II verwendet.

6. Versuchsreihe II wurde mit einem Druck von 0·93 Atm. begonnen; nach Entnahme von ^{86}Kr wurde am leichten Ende noch Ausgangsgas der Dichte 85·40 zugefüllt und schließlich der Druck auf 0·80 Atm. gesenkt; ein Vorratsvolumen war nicht vorhanden. Am schweren Ende nahm — wie man auf Abb. 1 erkennt — die Dichte bald einen konstanten Wert an, der reinem ^{86}Kr entsprach; davon

wurden 500 cm³ gesammelt. Am leichten Ende fiel die Dichte wegen der dauernden Entnahme von ^{86}Kr laufend ab. Eine Probe vom schweren Ende und eine Durchschnittsprobe vom leichten wurden wieder massenspektroskopisch untersucht (Abb. 2, Aufnahme 3 und 4). Es zeigte sich, daß die Darstellung von ^{86}Kr in einer Reinheit von 99·5% gelungen war; auf der Originalplatte ist nur noch ^{84}Kr mit 0·5% festzustellen; alle leichteren Isotope fehlen vollständig.

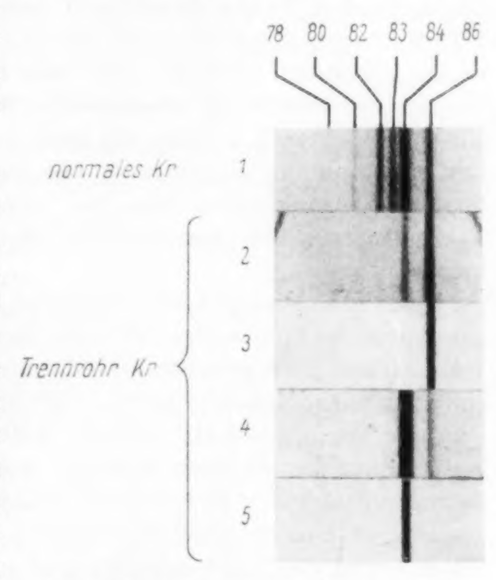


Abb. 2. Vergrößerte Ausschnitte von Photogrammen eines Parabelmassenspektrographen von HERZOG und BÖNISCH. Normales Krypton hat 6 Isotope (Aufnahme 1); Aufnahme 3 zeigt nur noch eine Linie von ^{86}Kr, Aufnahme 5 nur noch eine von ^{84}Kr.

Die Probe vom leichten Ende wies, wie aus dem Spektrogramm hervorging, 2% ^{83}Kr, 83% ^{84}Kr und 15% ^{86}Kr auf. Dieser Befund machte schon die Schwierigkeiten der Abtrennung des nur um eine Masseneinheit leichteren ^{83}Kr deutlich, mit denen bei der Gewinnung von reinem ^{84}Kr zu rechnen war. Es mußte darauf ankommen, die Anwesenheit von ^{83}Kr von vornherein möglichst auszuschließen, was folgendermaßen erreicht wurde:

7. Zunächst wurden in der Versuchsreihe III dem im Vorrat von Reihe I zurückgebliebenen Gas (~ 7·5 l) mit dem Atomgewicht 83·3 vorzüglich die leichten Isotopen entzogen. Der Vorrat befand sich dabei auf der schweren Seite der Anlage. Auf Abb. 1 ist das Anwachsen der Dichte bis auf 83·90 während des Trennvorgangs gut zu erkennen. Die Zusammensetzung auf der leichten Seite, bei der in gewissen Abständen Proben entnommen wurden, durchläuft gleichzeitig ein Dichteminimum. Dieses kommt durch anfängliche Anreicherung der leichten Isotope, besonders des ^{82}Kr, zustande; an diesen verarmt aber das Ausgangsgas bald, so daß nach einiger Zeit das Atomgewicht wieder ansteigt.

Da bei Reihe I vorzüglich ^{86}Kr, bei III vorzüglich die leichten Randisotope abgetrennt wurden, muß der im Vorrat verbleibende Rest überwiegend aus ^{84}Kr bestehen; ^{83}Kr wurde während der letzten Versuchsreihe in den Trennrohren selbst angereichert und aus dem Versuchsgang ausgeschieden.

8. In der Versuchsreihe IV vereinigten wir den Vorrat von III mit dem ebenfalls stark an ^{84}Kr angereicherten Inhalt der beiden obersten Trennrohre der Reihe II. Es mußte jetzt aus dem Ausgangsmaterial vom Atomgewicht 83·95 auf der schweren Seite ein Gas abgetrennt werden, das stark an ^{84}Kr angereichert war und nur noch Spuren ^{83}Kr enthielt. Die ausgeprägten Zacken kommen durch die Anreicherung von ^{86}Kr zustande, die sich nach jedem Nachfüllen des Ausgangsmaterials besonders auffällig bemerkbar machte.

9. In der letzten Versuchsreihe V wurde schließlich das so gewonnene hochprozentige ^{84}Kr von den Resten ^{83}Kr und dem noch vorhandenen ^{86}Kr getrennt. Die Dichte dieses Ausgangsgases entsprach dem Atomgewicht 84·65 — der beste Beweis für die Wirksamkeit der Trennreihen III und IV; hatte doch das bei I erhaltene Material auf der schweren Seite das Atomgewicht 85·40. Der Druck betrug anfänglich 0·90 Atm. und wurde allmählich auf 0·60 Atm. gesenkt, um eine optimale Trennschärfe (siehe S. 354) herauszuholen. Dabei erwies sich als Vorratsbehälter ein 3 l fassender Kolben sehr praktisch, dessen Volumen und damit der Druck in der Apparatur durch Zufließen oder Ausströmen von Quecksilber innerhalb weiter Grenzen geändert werden konnte. Im Anfang dieser letzten Versuchsreihe enthielt das auf der leichten Seite gewonnene Gas noch einige Prozente ^{83}Kr. Diese Proben wurden sukzessive abgetrennt und gesondert aufgehoben. Dann aber zeigte die Schwebewaage das zum ^{84}Kr gehörige Atomgewicht an. Gleichzeitig konnten wir feststellen, daß am leichten und schweren Ende des 7-m-Rohres keine merkliche Dichtedifferenz mehr vorlag. Dies war ein bündiger Beweis dafür, daß wir wirklich ein einheitliches Isotop und keine Mischung mehr in Händen hatten. Von dem so erhaltenen ^{84}Kr wurden 500 cm^3 gesammelt und eine Probe massenspektroskopisch untersucht (Abb. 2, Aufnahme 5). Danach besteht sie aus 98·25% ^{84}Kr, 1% ^{86}Kr und 0·75% ^{83}Kr, so daß die Trennung als beendet angesehen werden konnte. Wir fügten jetzt noch das in den beiden unteren Trennrohren von Versuch II erhaltene Gas mit etwa 75% ^{86}Kr und 25% ^{84}Kr

zu dem Vorrat hinzu und erhielten auf diese Weise binnen kurzem noch 350 cm³ reines ^{86}Kr.

10. Als Ergebnis aller Versuchsreihen haben wir demnach die Darstellung von 850 cm³ ^{86}Kr und 500 cm³ ^{84}Kr zu verzeichnen, neben der Gewinnung von 1 l Krypton, das die Isotope ^{84}Kr und ^{86}Kr gemischt enthält, 2 l Krypton, in denen die leichten Isotope, vor allem ^{82}Kr, und 2 l, in denen vorzüglich ^{83}Kr angereichert ist.

Zur Thermodiffusionskonstante des Kryptons.

1. Zum Abschluß und zur theoretischen Auswertung maßen wir — ähnlich wie bei der Trennung der Chlorisotope — die am Ende der Versuchsreihe V erreichte Konzentrationsverteilung von ^{86}Kr und ^{84}Kr längs der 27 m langen Trennanordnung. Das Ergebnis ist auf Abb. 3 graphisch dargestellt; die ausgezogene Kurve gibt den beobachteten, die gestrichelte den theoretischen Verlauf der Konzentration wieder. Letzterer ist für hohe Konzentrationen von ^{86}Kr den Beobachtungen angepaßt. Die Übereinstimmung mit der Theorie ist durchaus zufriedenstellend, und die bei hohen ^{84}Kr-Konzentrationen beobachtete Abweichung erklärt sich völlig aus der Annahme, daß auf der leichten Seite die Gleichgewichtseinstellung noch nicht erreicht war.

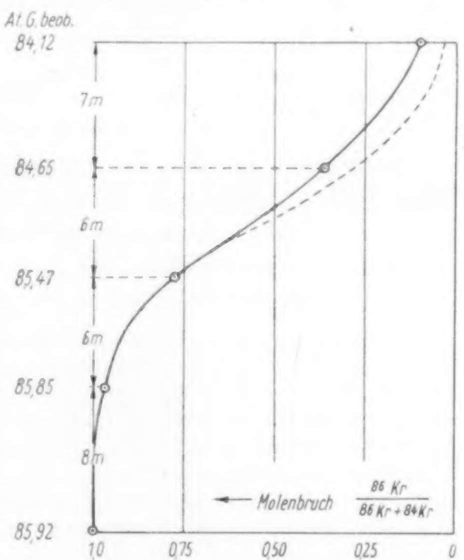


Abb. 3. Konzentrationsverteilung von ^{86}Kr und ^{84}Kr am Ende von Versuchsreihe V längs der Trennrohranlage. Die ausgezogene Linie gibt die beobachtete, die gestrichelte die theoretisch nach Einstellung des Endzustandes zu erwartende Verteilung an.

Wir können diese Ansicht durch Berechnung der charakteristischen Länge stützen. Bei einem Rohr der Länge Z ist an den Enden die Konzentrationsänderung

$$\left(\frac{\gamma_s}{\gamma_l}\right)_{\text{unten}} \Big/ \left(\frac{\gamma_s}{\gamma_l}\right)_{\text{oben}} = e^{Z/l} \tag{6}$$

zu erwarten. Aus dieser Beziehung läßt sich auf Grund der bekannten Konzentrationsverteilung die charakteristische Länge l für einzelne Trennrohre berechnen. Bei erreichter Endeinstellung muß l über die ganze Trennrohrlänge konstant und unabhängig vom gerade betrachteten Rohrabschnitt gefunden werden; andererseits wird l um so größer ausfallen, je weiter das betreffende Rohrstück noch von der Gleichgewichtseinstellung entfernt ist. Für das 8-m-Rohr ist allerdings diese Auswertung nicht durchführbar, da sich am schweren Ende praktisch reines ^{86}Kr befindet und die geringe Abweichung von 100% mit einer unsere Möglichkeiten weit übersteigenden Meßgenauigkeit zur sicheren Bestimmung von l bekannt sein müßte. Bei den übrigen Rohren können wir sie gut vornehmen und finden folgende Verteilung, dabei genügt die Angabe eines Isotops, da hier $\gamma_s + \gamma_l = 1$ ist:

Rohrstück		6-m-Rohr		6-m-Rohr		7-m-Rohr	
Für ^{86}Kr: γ_s	0·965		0·775		0·365		0·100.
l		288 cm		310 cm		468 cm	

Tatsächlich ist also die Einstellung des Gleichgewichts um so mangelhafter, je mehr man sich dem leichten Ende nähert. Im unteren 6-m-Rohr dürfte jedoch vollständiges Gleichgewicht erreicht sein. Unter dieser Voraussetzung ist in dem darüberliegenden 6-m-Rohr die Einstellung erst zu 93% und im 7-m-Rohr erst zu 61% vollzogen.

2. Durch eine entsprechende Überlegung klärt sich die merkwürdige Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment in unserer Chlorarbeit auf[1]. Wir hatten gefunden, daß die Trennschärfe bei kleinen Konzentrationen eines Isotops ($\gamma < 0{\cdot}1$) erheblich besser als bei mittleren Konzentrationen ($\gamma \approx 0{\cdot}5$) war. Bei der damals benutzten Anordnung stellte sich die Entmischung von der leichten bzw. schweren Seite her ein, und die Zusammensetzung des Gasvorrats von normalem Chlorwasserstoff wurde durch das weitere 9-m-Trennrohr dank eines großen Transportes auf 31% $H^{37}Cl$ verschoben. Das angrenzende 6-m-Rohr, in dem die Konzentration von 31% $H^{37}Cl$ auf 62% $H^{37}Cl$ stieg, nahmen wir bei der Auswertung als Bezugsnormale für die Trennschärfe. Tatsächlich war aber die Endeinstellung noch nicht erreicht, und die charakteristische Trennlänge fiel demnach gerade im Mittelstück gegenüber den Enden zu groß aus, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Rohrstück		8 m		6 m		6 m		9 m		7 m	
Für $H^{37}Cl$: γ_s	0·994		0·88		0·62		0·31		0·243		0·04.
l		256 cm*)		398 cm		462 cm				343 cm	

*) Dieser Wert ist unsicher, da am schweren Ende γ_s sehr nahe ~ 1!

Die damals behauptete Abweichung zwischen Theorie und Experiment ist also durch mangelhafte Einstellung infolge zu kurzer Wartezeiten vorgetäuscht und besteht tatsächlich nicht. Wir können im Gegenteil feststellen, daß mit steigen-

[1] K. Clusius und G. Dickel, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 471.

der Sorgfalt der Messungen und fortschreitender Kenntnis der speziellen Eigenschaften des Trennrohrs die Übereinstimmung zwischen Erwartung und Versuch immer besser geworden ist.

Gegenüber dem eben diskutierten Zeiteffekt spielt der von FLEISCHMANN erörterte Einfluß der vertikalen Dichteänderung im Trennrohr bei Isotopen wegen ihrer ähnlichen Masse sicherlich nur eine untergeordnete Rolle[1]).

Die Wirkung der Scheiben endlich hat mit dem hier geschilderten Effekt gar nichts zu tun. Ihr günstiger Einfluß besteht im wesentlichen darin, die Zentrierung des Drahtes zu verbessern und durch Unterdrückung von Wirbeln die für den Trenneffekt unentbehrlichen laminaren Strömungsverhältnisse zu stabilisieren.

3. Für die weiteren Betrachtungen werden wir annehmen, daß die charakteristische Länge 288 cm beträgt und zunächst aus Gleichung (4) die Thermodiffusionskonstante α des Kryptons ausrechnen. Für 0·60 Atm. Druck wird $R_0 = 0{\cdot}38$ cm; mit diesem und den früher benutzten Werten ergibt sich bei einer Mitteltemperatur von 450° abs. für die Thermodiffusionskonstante von ^{84}Kr gegen ^{86}Kr experimentell

$$\alpha_{\text{exp.}} = 3{\cdot}4 \cdot 10^{-3}.$$

Bei diesem Wert muß man beachten, daß ihm nicht die Genauigkeit zukommen kann wie einer direkten Bestimmung von α, etwa durch Einstellung des Thermodiffusionsgleichgewichtes zwischen einem heißen und einem kalten Volumen mit einer Mitteltemperatur von 450° abs. Einmal gehen alle, zum Teil sehr weitgehenden Näherungen und Mittelwertsbildungen in ihn ein. Schwerwiegender dürfte jedoch ein systematischer Fehler sein, bedingt durch die Abweichung der benutzten Versuchsanordnung vom idealen Trennrohr, die durch das Auftreten von Wirbeln und Unsymmetrien der Drähte und dergleichen stets eine Verschlechterung des Wirkungsgrades zur Folge hat. Die charakteristische Länge von 288 cm ist also ein oberer und dementsprechend der ermittelte Wert von α ein unterer Grenzwert. Nach unseren Erfahrungen dürfte der wahre Wert von α 40% höher liegen und etwa $\alpha_{\text{korr.}} \approx 4{\cdot}7 \cdot 10^{-3}$ betragen.

4. Eine anschauliche Vorstellung von der Bedeutung dieses Ergebnisses gewinnt man auf folgende Weise. Allgemein gilt nach ENSKOG:

$$\alpha = \frac{105}{236} \frac{\Delta M}{M} R_T = \alpha_{\text{hart}} R_T. \tag{7}$$

Hier bedeutet ΔM die Massendifferenz der beiden Isotope, M ihre mittlere Masse und R_T einen Faktor, der zwischen 0 und 1 liegt.

[1]) R. FLEISCHMANN, Naturwiss. **29** (1941) 485.

Er gibt an, welchen Bruchteil die Thermodiffusionskonstante von dem maximalen Idealwert α_{hart} besitzt, der aus der Theorie für glatte, harte Kugeln folgt. So ergibt sich mit dem oben für $\alpha_{\text{exp.}}$ angegebenen Wert R_T aus Gleichung (7) zu 0·32, und für $\alpha_{\text{korr.}}$ findet man $R_T = 0{\cdot}45$. Der letztere Wert ist durchaus vernünftig, wenn man berücksichtigt, daß für dieselbe Mitteltemperatur beim Neon R_T zu 0·71 gefunden wurde[1]) und daß Neon ein erheblich „härteres" Molekül als Krypton ist, was ein Ansteigen von R_T zur Folge hat.

5. Wir wollen das Ergebnis noch mit theoretischen Werten für R_T vergleichen. Die Dinge sind hier gänzlich im Fluß, und eine abgeschlossene Theorie der Thermodiffusion liegt keineswegs vor. In jedem Fall führt die Rechnung auf sehr verwickelte mathematische Probleme, die nicht mehr durch analytische Funktionen, sondern nur durch höchst mühsame numerische Auswertung bezwungen werden können. Ausgezeichnet sind die Verhältnisse in zwei lesenswerten Arbeiten von JONES dargestellt, denen wir uns hier anschließen wollen[2]).

Allgemein legt man den Rechnungen ein kugelförmiges Atommodell zugrunde, in dessen Umgebung der Kraftverlauf nach LENNARD-JONES durch die Resultante einer abstoßenden und anziehenden Kraft

$$K = k_1 r^{-\nu} - k_2 r^{-\nu'} \tag{8}$$

dargestellt werden kann; k_1, k_2, ν und ν' sind positive Konstanten; ein positiver Wert für K bedeutet eine Abstoßungskraft.

Da im Augenblick des Zusammenstoßes zweier Moleküle die Abstoßungskraft entscheidend in Erscheinung tritt, kann man versuchen, sich auf sie allein zu beschränken; dann wird mit

$$K = k r^{-\nu},$$

$$R_T = \frac{\nu - 5}{\nu - 1}\, C(\nu).$$

Die Werte von ν liegen für die meisten Gase zwischen 5 und 15, wobei $C(\nu)$ sich von 0·8 bis 0·9 ändert.

6. Einen Anhalt für den Wert von ν kann man aus den Proportionalitätsfaktor f der Selbstdiffusionskonstanten gewinnen; freilich ist dieser gegen eine Variation von ν nicht sehr empfindlich: $D = f\,\frac{\eta}{\varrho}$; bei Krypton für 20° C wird $D = 1{\cdot}30\,\frac{\eta}{\varrho}$.

---

[1]) A. O. NIER, Physic. Rev. **57** (1940) 338. [2]) R. C. JONES, Physic. Rev. **58** (1940) 111; **59** (1941) 1019.

Diesem Faktor entspricht nun nach JONES ein ν von etwa 25 und $C(\nu) = 0{\cdot}94$; damit wird bei Zimmertemperatur für das Abstoßungsmodell $R_T = 0{\cdot}78$. Dieser Wert ist sicher viel zu hoch. Für Neon ist ja R_T bei 450° abs. erst 0·71, also kleiner, als für Krypton aus der Selbstdiffusion bei Zimmertemperatur folgt. Bei der Umrechnung auf höhere Temperaturen würde aber R_T für Krypton noch zunehmen und somit dieses Gas einen erheblich größeren ν-Wert als Neon haben, was im Widerspruch zu allen sonstigen Erfahrungen steht. Es existiert damit zwischen Neon und Krypton dieselbe Schwierigkeit, die schon GROTH und HARTECK für Krypton und Xenon fanden.

7. Eine weitere Möglichkeit zu einer Abschätzung von ν bietet die Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit. Ändert sich diese nach einem T^n-Gesetz, so sollte die Beziehung gelten:

$$\nu = (2\,n + 3)/(2\,n - 1). \tag{9}$$

Wie auf S. 353 erwähnt wurde, ist für Krypton $n = 0{\cdot}86$ zwischen 0° und 100° C. Dem entspricht ein ν-Wert von 6·5 und $R_T = 0{\cdot}23$. Bei 450° abs. dürfte n auf 0·80 abgenommen haben und entsprechend ν auf 7·7 bzw. R_T auf 0·34 gewachsen sein. Dieser Wert ist zwar zu klein, liegt aber fraglos der Wahrheit näher als der aus der Selbstdiffusion berechnete.

8. Überhaupt gewinnt man den Eindruck, daß folgende Regel gilt: Die aus der Selbstdiffusion berechneten R_T-Werte fallen stets zu groß, die aus der Zähigkeit erhaltenen zu klein aus. Letztere stimmen um so besser, je größer die ν-Werte und damit die R_T-Werte an sich sind und je höher die Temperatur ist, für die die Berechnung gelten soll. Dieses Verhalten ist qualitativ verständlich, da unter diesen Bedingungen das Abstoßungsmodell der Wirklichkeit noch am besten entspricht.

9. Zur Veranschaulichung der voranstehenden Regel seien die Verhältnisse beim Chlorwasserstoff erläutert. Den Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmten BRAUNE und ZEHLE bei Zimmertemperatur zu 1·33, was einem ν-Wert von 16 und einem $R_T = 0{\cdot}67$ entspricht[1]). Aus der Zähigkeit findet man dagegen $\nu \approx 1$; also $n \approx 5$ und $R_T \approx 0$. Wäre letzterer Wert richtig, so hätten wir die Chlorisotope niemals im Trennrohr voneinander scheiden können! Der wahre Wert für α dürfte auch hier dazwischen liegen. Setzt man nämlich l_{HCl} nach S. 362 zu 350 cm an, so ergibt sich mit $T = 450°$ abs., $\Delta T = 700°$, $\eta = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$ g/cm sec, $\varrho = 0{\cdot}93 \cdot 10^{-3}$ g cm^{-3} und $f = 1{\cdot}33$ für R_0 der Wert 0·37. Für HCl wird dann $\alpha_{\text{exp.}} = 2{\cdot}7_5 \cdot 10^{-3}$ bzw. unter

[1]) H. BRAUNE und F. ZEHLE, Z. physik. Chem. (B) **49** (1941) 247.

Berücksichtigung der irreversiblen Vermischung, die wieder etwa 40% betragen dürfte, $\alpha_{\text{korr.}} = 3{\cdot}8_5 \cdot 10^{-3}$. Für harte Kugeln wäre $\alpha_{\text{korr.}} = 2{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$ und somit $R_{T\,\text{korr.}} = 0{\cdot}16$. Jedenfalls ist HCl eine weichere Molekel als Krypton und hat daher nicht nur einen kleineren R_T-Wert, sondern trotz des größeren prozentualen Massenunterschiedes doch noch eine kleinere Thermodiffusionskonstante als $^{86}Kr - ^{84}Kr$, wenn auch eine größere als $^{84}Kr - ^{83}Kr$.

10. Insgesamt ist das reine Abstoßungsmodell unzulänglich. Hier bringt die zweite Arbeit von JONES einen gewissen Fortschritt. Sie deckt die Gründe für die starke Temperaturabhängigkeit der Thermodiffusionskonstanten auf, die nach den älteren Theorien nur schwer verständlich war. Dazu wird das LENNARD-JONESsche Atommodell benutzt mit den Werten $\nu = 9$, $\nu' = 5$. Die Tiefe der Potentialmulde ε/k während der Wechselwirkung durch den Stoß wird aus der kritischen Temperatur abgeschätzt; $T_k = 1{\cdot}22\ \varepsilon/k$. Der gesamte Verlauf von R_T ist dann als Funktion ε/kT berechenbar. Allerdings stimmen für Neon die berechneten Absolutwerte für R_T nicht ohne weiteres mit den gemessenen überein, sondern können erst durch Multiplikation mit einem empirischen Faktor 1·54 mit den Versuchen zur Deckung gebracht werden, ein Vorgehen, das recht gewaltsam anmutet.

Schieben wir alle Bedenken gegen diese summarische Behandlung beiseite — der erwähnte Faktor ist bei Neon durch einen größeren Abstoßungsexponenten als 9, wie er im Modell gebraucht wird, noch zu rechtfertigen, beim Krypton sollte er nach dem oben Gesagten eigentlich kleiner als 9 sein und daher wegfallen — und wenden wir die JONESsche Theorie auf Krypton an, so ergibt sich mit $T_k = 209°$ abs. für die Mitteltemperatur von 450° abs. ein korrigiertes R_T von 0·24. Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert 0·45 ist trotz des ominösen Faktors sehr mangelhaft.

11. Trotz dieses offensichtlichen Mißerfolgs sind wir der Ansicht, daß sich die Theorie doch auf dem richtigen Wege befindet, wenn auch ihr Ausbau in quantitativer Hinsicht noch viel zu wünschen übrig läßt. Insbesondere müßte die Rechnung noch für andere ν- und ν'-Werte durchgeführt, besser aber noch die Abstoßungsfunktion durch eine Exponentialfunktion dargestellt werden. Die Absolutberechnung der Thermodiffusionskonstanten ist freilich eine der schwierigsten Aufgaben überhaupt, vor die die kinetische Molekularphysik gestellt wird. Während die Berechnung der inneren Reibung, der Wärmeleitung, der Diffusion und der VAN DER WAALSschen Kräfte in einem weiten Spielraum gegen die Wahl eines speziellen Molekülmodells recht

unempfindlich ist, verhält sich die Thermodiffusion ganz anders. Offensichtlich müssen schon sehr feine Züge der Wirklichkeit berücksichtigt werden, um zu einer befriedigenden Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu kommen. Hierin liegt die Schwierigkeit, aber auch der Reiz für die weitere Forschung, denn die Thermodiffusion erlaubt mit Abstand besser als jedes andere gaskinetische Phänomen den Verlauf des molekularen Kraftfeldes in allen seinen Einzelheiten abzutasten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung wertvoller Meßinstrumente, der Münchner Universitätsgesellschaft für Mittel zur Verbesserung der Trennrohranlage und der Karl-Bosch-Stifung für Mittel zum laufenden Betrieb zu großem Dank verpflichtet.

München, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Modellbetrachtungen zur „Wasserstoffbindung".

(Am Beispiel der Kettenassoziation der Fluorwasserstoffe.)

Von

Günther Briegleb.

(Eingegangen am 14. 9. 42.)

In einer gleichnamigen Arbeit über den Assoziationszustand der Fluorwasserstoffsäure im Gaszustand und die Natur der sogenannten „Wasserstoffbindung"[1]) wurden unter anderem die Ergebnisse der Dichtemessungen bei verschiedenen Drucken und Temperaturen von FREDENHAGEN[2]) zugrundegelegt. Insbesondere wurden die an dem Kopf der Tabellen der Arbeit von FREDENHAGEN als Versuchstemperaturen angegebenen Temperaturen $t = 28^\circ$ und $t = 38^\circ$ verwendet. Worauf mich Herr Dr. WICKE[3]) freundlichst aufmerksam machte, handelt es sich bei der Temperaturangabe $t = 28^\circ$ am Kopf der Tabelle 1, S. 136, der zitierten Arbeit von FREDENHAGEN um einen Druckfehler, der, wie Herr FREDENHAGEN mir bestätigte, ihm bisher und bei der Durchsicht meines ihm seinerzeit zugesandten Manuskriptes entgangen war. Die Meßtemperaturen waren 26°, 32° und 38°.

Daher muß es in der in Anmerkung 1 zitierten Arbeit überall statt 28° ($T = 301^\circ$ K) jetzt 26° ($T = 299^\circ$ K) heißen. Die berechneten Wärmetönungen der einzelnen Assoziationsstufen verringern sich dadurch im Mittel um etwa 17%. Die Tabelle 2, S. 11, der in Anmerkung 1 zitierten Arbeit muß daher lauten:

$k_{n(n+1)}$	$T = 299^\circ$ K	$T = 311^\circ$ K	$W_{n(n+1)}$ kcal	
$k_{12} \cdot 10^3$	0·09	0·02	23130	±3—4
$k_{23} \cdot 10^3$	3·33	2·50	4409	
$k_{34} \cdot 10^3$	2·10	1·60	4182	
$k_{45} \cdot 10^3$	1·75	1·31	4489	±50%
$k_{56} \cdot 10^3$	1·91	1·29	6036	
$k_{67} \cdot 10^3$	1·38	1·11	4403	
$k_{78} \cdot 10^3$	1·31	1·13	4105	

In Tabelle 9, S. 31, muß es heißen: Statt 28 ± 3 jetzt 23 ± 3 und statt 15 ± 3 jetzt 14 ± 3. — An den theoretischen Überlegungen und Schlußfolgerungen wird durch diese Verringerung der Absolutwerte der Wärmetönungen nichts verändert.

[1]) Z. physik. Chem. (B) **51** (1941) 9. [2]) K. FREDENHAGEN, Z. anorg. allg. Chem. **218** (1934) 161. [3]) Physikalisch-Chemisches Institut, Göttingen.

Würzburg, Physikalisch-Chemische Abteilung des Chemischen Institutes.

Autorenregister von Band 52.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.